

Die Elektronenspektren einfacher linearer Gold(I)-Komplexe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Walter Wilhelm Meyer

aus Wädenswil ZH

Begutachtet von den Herren

PD Dr. W. Ludwig,

Prof. Dr. J. H. Ammeter und Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1981

Meilen-Druck AG, Meilen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507216_0042

Die Elektronenspektren einfacher linearer Gold(I)-Komplexe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Walter Wilhelm Meyer

aus Wädenswil ZH

Begutachtet von den Herren

PD Dr. W. Ludwig,

Prof. Dr. J. H. Ammeter und Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1981

Meilen-Druck AG, Meilen

Die Elektrolytischen Zellen

von

Dr. W. Ostwald

Leipzig, 1894

Verlag von

W. Engelmann

Leipzig



Meinen Eltern

Herrn PD Dr. W.Ludwig, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich durchgeführt wurde, danke ich für sein lebhaftes Interesse und seine wertvolle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. H.R.Oswald danke ich für sein freundliches Wohlwollen und die beim Durchlesen des Manuskriptes gemachten Anregungen.

Herrn Prof. Dr. J.H.Ammeter möchte ich für die Erlaubnis zur Benutzung der Rechenprogramme EHMO und MOMENT danken.

Ferner sei hier folgenden Leuten gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben :

- Herrn H.Frohofer für die sorgfältige Ausführung zahlreicher Analysen,

- Herrn V.Guerra vom Rechenzentrum der Universität Zürich für die prompte Verarbeitung der Lochstreifen,

- Herrn A.Meier vom Physikalisch-chemischen Institut für die Messung des MCD-Spektrums von $[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$

und Fräulein E.Gehrer für die Ausführung der photographischen Arbeiten.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FOER-
DERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danke
ich für die finanzielle Unterstützung bei der
Durchführung der vorliegenden Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
2. Einfache lineare Gold(I)-Komplexe mit Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoff- σ -Donorliganden	5
2.1. Einleitung	5
2.2. Chemisches Verhalten der Komplexe in Lösung	6
2.3. Spektrophotometrische Daten	8
2.4. Molekülorbitaltheorie für lineare Gold(I)-Chromophore mit σ -Donorliganden	16
2.5. Diskussion der Elektronenspektren	19
2.5.1. Allgemeines	19
2.5.2. Untersuchte Komplexe	21
2.6. Zur Elektronenstruktur	28
3. Gemischte, einfache lineare Gold(I)-Komplexe mit Phosphor- σ -Donor- und Halogenid- σ, π -Donor-liganden	32
3.1. Einleitung	32
3.2. Struktur und Verhalten der Komplexe in Lösung	33
3.3. Infrarotspektren	35
3.4. Spektrophotometrische Daten	36
3.5. Molekülorbitaltheorie für gemischte lineare Gold(I)-Chromophore mit σ - und σ, π -Donorliganden	41
3.6. Diskussion der Elektronenspektren	43
3.6.1. Allgemeines	43
3.6.2. Untersuchte Komplexe	44
3.7. Zur Elektronenstruktur	47

4. Einfache lineare Gold(I)-Komplexe mit Halogenid- und Cyanidliganden	50
4.1. Einleitung	50
4.2. Struktur und chemisches Verhalten der Komplexe in Lösung	50
4.2.1. Dihalogenaurat(I)-Komplexe	50
4.2.2. Dicyanoaurat(I)-Ionen	51
4.3. Spektrophotometrische Daten	52
4.4. MCD-Spektrum von $[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$	52
4.5. Molekülorbitaltheorie für lineare Gold(I)-Chromophore mit σ, π -Donorliganden ..	51
4.6. Diskussion der Elektronenspektren	52
4.6.1. Allgemeines	52
4.6.2. Untersuchte Komplexe	52
4.7. Zur Elektronenstruktur	51
5. Ionische und molekulare Assoziate, Uebergang zu dreifach koordiniertem Gold(I)	73
5.1. Ionische Assoziate von Gold(I)-Komplexen mit Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoff- σ -Donorliganden und Halogeniden ..	73
5.1.1. Bedingungen für die Bildung von Ionenassoziaten	73
5.1.2. Diskussion der Elektronenspektren ...	73
5.1.3. Spektroskopische Bestimmung thermodynamischer Daten für die Bildung von $(R_3P)_2AuBr$ -Assoziaten in Aethanol ...	80
5.2. Molekulare Assoziate	86
5.2.1. Bedingungen für die Bildung von $(PAuX)_n$ -Assoziaten	86
5.2.2. Zur Diskussion der Elektronenspektren	86
5.3. Hinweise auf die Störung von einfachen $PAuP^+$ -Kationen im Festkörper ...	90
5.3.1. Einleitung	90
5.3.2. Infrarotspektren	91

5.3.3. Festkörperspektren	93
6. Semiempirische Molekülorbital- und Uebergangs- moment- Rechnungen	95
6.1. Einleitung	95
6.2. Allgemeines zur EHMO-Methode	96
6.3. Eingabedaten für die Rechnung	96
6.3.1. Basisfunktionen	96
6.3.2. Valenzzustands-Ionisierungsenergie (VSIE) der leeren (n+1)s-Atomorbitale von Cl, Br, I, C, N, P	97
6.3.3. Kernkoordinaten	98
6.4. Resultate	99
6.4.1. BrAuBr^-	99
6.4.2. NCAuCN^-	104
6.4.3. $[(\text{CH}_3)_3\text{PAuP}(\text{CH}_3)_3]^+$	107
6.4.4. $(\text{CH}_3)_3\text{PAuX}$ -Komplexe	110
7. Präparativer Teil	113
7.1. Darstellung der Komplexe	113
7.1.1. Trialkylphosphin-gold(I)-halogenide .	114
7.1.2. Salze mit Bis(trialkylphosphin)- gold(I)-, Bis(tert.-butylamin)-gold(I) - und Bis(piperidin)-gold(I)-Kationen	118
7.1.3. Dimeres Bis[(1,2 dimethylphosphino)- äthan]-gold(I)-dichlorid-dihydrat ...	120
7.1.4. Uebrige Präparate	125
7.2. Aufnahme der Spektren und verwendete Instrumente	128
8. Zusammenfassung	129
9. Literaturverzeichnis	132

1. Einleitung

Die vorliegende Dissertation erfolgte im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Elektronenspektren anorganischer Chromophore von Uebergangsmetallkomplexen. In diesem Zusammenhang sollten Gold(I)-Komplexe hergestellt und ihre Spektren konsistent interpretiert werden, um so Aussagen über die Elektronenstruktur und die Mikrosymmetrie der Chromophore machen zu können.

Als Zentralion wurde Gold(I) gewählt, weil es sich als Vertreter der Komplexe mit d^{10} -Elektronensystem bei gleichzeitig kleiner Oxidationszahl besonders gut zur Untersuchung inverser Elektronentransferübergänge (ETs), ligandinterner und allenfalls metallioninterner Elektronenanregungen eignet. Ligandfeldbanden fallen ausser Betracht, und es kommen normale ETs erst über 50 kK zu liegen, so dass die Gefahr einer Verwechslung von inversen mit ersten normalen ETs nicht besteht.

Im Vergleich zu anderen Uebergangsmetallkomplexen mit d^{10} -Elektronensystem und kleiner Oxidationszahl des Zentralions (Ag^+ , Cu^+) sind Gold(I)-Komplexe für die Untersuchung der Elektronenspektren am besten geeignet. Silber(I)-Komplexe haben im Gegensatz zu analogen Gold(I)-Verbindungen in ihren Spektren nur wenige Uebergangsenergien kleiner als 50 kK, liefern aber trotzdem im Zusammenhang mit den hier untersuchten Gold(I)-Komplexen nützliches Vergleichsmaterial. Kupfer(I)-Chromophore haben in ihren Spektren zwar ähnliche Uebergangsenergien wie entsprechende Gold(I)-Komplexe, zeigen aber ausserordentlich variable Bandenintensitäten. Bei Kupfer(I)-Komplexen ist zudem die Stereochemie komplizierter und die Störungsempfindlichkeit der Chromophore viel grösser, so dass eine gesicherte Interpretation der Spektren erst in Frage kommt, wenn die Spektren der Gold(I)-Komplexe verstanden sind.

Die grosse Stabilität von Gold(I)-Komplexen in organischen Lösungsmitteln ermöglicht die Aufnahme experimentell gesicherter Spektren bei Verwendung einer Reihe von Liganden mit stark unterschiedlichen σ, π - Donor- und Akzeptoreigenschaften. Die ausgeprägte Tendenz von Gold(I) zur Bildung einfacher Molekülstrukturen mit stets kleiner Koordinationszahl des Zentralions schränkt die Zahl der in Frage kommenden Mikrosymmetrier der Chromophore stark ein und ermöglicht eine gezielte Darstellung der Präparate.

In einem ersten Teil der Arbeit wird über eine Reihe von kationischen Komplexen des Typs $[LAuL]^+$ berichtet, in denen L ein σ -Donorligand wie Phosphin, Phosphit, Phosphorylid oder Amin sein kann. Die aussergewöhnliche Auflösung der Elektronenspektren, insbesondere der Phosphin- und Phosphitverbindungen bei tiefer Temperatur, gestattet, die Art der den Banden zugrunde liegenden Ubergänge zu erkennen. Die Spektren der hier erwähnten Komplexe lassen aus dem Bandenverhalten bei Veränderung der Liganden auf inverse ETs schliessen und zwar nach Akzeptororbitalen, die nur wenig von der chemischen Bindung abhängig sind.

Der genaueren Untersuchung der Art der Akzeptororbitale dienen die molekularen gemischten Gold(I)-Verbindungen der Stöchiometrie $LAuX$. Dabei werden als Liganden X die Halogenide Chlorid, Bromid, Iodid sowie das Methylanion und als Liganden L verschiedene Phosphorverbindungen wie PCl_3 , $P(OCH_3)_3$ und PR_3 mit mehreren verschieden stark raumerfüllenden aliphatischen Resten R verwendet. Die Spektren dieser Verbindungen haben qualitativ wie auch quantitativ einen beachtlichen Informationsgehalt. Die Interpretation der Spektren ist in mehrfacher Hinsicht aufschlussreich. Erstens gestatten es die Spektren, einzelne Anregungen der 5d-Elektronen der Goldes zu erkennen und ihre relative energetische Reihenfolge zu bestimmen. Zweitens ist ersichtlich, dass auch in den Iodokomplexen die relative Reihenfolge $d(Au) > \pi(X)$ erhalten bleibt, und es kann der

Einfluss der halogenidinternen π -Elektronen auf die Aufspaltung der 5d-Elektronenniveaux diskutiert werden. Drittens zeigt - unter vereinfachenden Annahmen - ein Vergleich der Uebergangsenergien der inversen ETs bei Variation des Halogenids, dass zwei energetisch wenig aufgespaltene Akzeptororbitale existieren müssen und dass sich ihr energetischer Abstand und ihre Lage relativ zu den 5d-Elektronen bei Variation der Liganden von Phosphin zu Phosphit nicht messbar ändert. Die Intensitätsverhältnisse der Banden in den verschiedenen PAuX - und insbesondere im Vergleich zu den PAuP - Chromophoren zeigen, dass beide Akzeptororbitale σ - Charakter aufweisen. In einer guten Näherung lassen sich diese Akzeptororbitale aus den energetisch tiefsten unbesetzten Atomorbitalen der nächsten Ligandatome aufbauen zum Beispiel im $\text{PAuCl}-(\text{C}_{\infty\text{V}})$ -Chromophor $\sigma^+ [4s(\text{P}) \pm 4s(\text{Cl})]$. Die Spektren der anionischen Komplexe vom Typ $[\text{XAuX}]\text{Kation}$ mit Chlorid, Bromid, Iodid und Cyanid als Liganden sind aufgrund der bei den PAuP^+ - und PAuX -Chromophoren vorgenommenen Interpretation in zweifacher Hinsicht interessant. Erstens lässt sich erkennen, dass goldinterne $5d \rightarrow 6s$ und auch $5d \rightarrow 6p$ Uebergänge im Komplex gegenüber dem freien Au(I) -Ion stark blauverschoben werden und erst oberhalb 50 kK auftreten. Zweitens zeigen diese Chromophore, dass die energetische Aufspaltung der beiden tiefsten Akzeptororbitale in symmetrisch substituierten Komplexen der Mikrosymmetrie $\text{D}_{\infty\text{h}}$ immer grösser ist als in den Verbindungen der Mikrosymmetrie $\text{C}_{\infty\text{V}}$ mit gemischtem Ligandsystem. Bei den kationischen und den molekularen Komplexen werden aufgrund ihrer Elektronenspektren bei verschiedenen Bedingungen kolligative Phänomene beobachtet. Es wird der Einfluss des Anions, des Lösungsmittels und der sterischen Hinderung des Phosphins auf die Assoziatbildung untersucht. In besonderen Fällen gestattet eine quantitative Auswertung der Assoziatspektren die Bestimmung thermodynamischer Daten für die Bildung von Ionenassoziaten (Kap. 5.).

Zur ergänzenden Untersuchung der Bindungsverhältnisse wurden von den untersuchten Komplexen semiempirische Extended-Hückel-Molekul-Orbital (EHMO)- und Uebergangsmoment-Rechnungen ausgeführt (Kap.6.). Diese bestätigen das aufgrund der Interpretation der Spektren erwartete 6s,6p_z - Bindungsmodell für Gold(I)-Komplexe mit 5d-Elektronen, die nur wenig an der Bindung der Liganden an das Zentralion beteiligt sind. Zudem lassen sich bei der Interpretation angeführte qualitative Argumente im Rahmen des EHMO-Modells auf eine halbquantitative Basis stellen.

In einem abschliessenden Teil wird anhand einiger neuer Verbindungen über die Darstellung der Komplexe berichtet. Es sei hier der dimere Gold(I)-Diphosphin - Komplex erwähnt, für den ein Strukturvorschlag mit 10 gliederigem Ring gemacht werden kann.

2. Einfache lineare Gold(I) - Komplexe mit Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoff- σ - Donorliganden

2.1. Einleitung

Untersuchungen der Elektronenspektren von symmetrisch substituierten Gold(I)-Komplexen des Typs LAuL^+ sind in der Literatur selten. Fenske et al. [1] haben zwar über die Absorptionsspektren solcher Komplexe mit Acetonitril und dem käfigartigen Phosphit $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CC}_2\text{H}_5$ als Liganden L berichtet, doch war eine zuverlässige Interpretation der Banden infolge des beschränkten Vergleichsmaterials nicht möglich. Insbesondere konnte bisher keine nähere Charakterisierung der Art der auftretenden inversen ETs erfolgen.

Im vorliegenden Kapitel soll aufgrund einer Reihe einfacher linearer LAuL^+ Kationen versucht werden, durch eine gezielte Variation der Liganden L die Zahl der möglichen Interpretationen zunehmend einzuschränken. Dazu werden σ -Donorliganden L wie Phosphine, Trimethylphosphit, Phosphorylide und Amine eingesetzt, die im Komplex keine nichtbindenden oder energetisch hoch liegende besetzte π -Orbitale besitzen. Somit sind in diesen Chromophoren ausser den 5d-Gold(I)-Elektronen keine anderen Elektronen im zugänglichen Messbereich bis 200 nm anregbar.

Zur Unterstützung der Interpretation wurde der gemischte Komplex $\text{H}_3\text{CAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ untersucht, der sich hervorragend in dem für die UV-Spektroskopie besonders geeigneten Cyclohexan löst. Infolge der tieferen Lokalsymmetrie des Zentralions kann hier die ursprünglich in $\text{LAuL}-(D_{\infty h})$ -Chromophoren verbotene Anregung $\delta(d) \rightarrow \sigma(L)$ beobachtet werden.

2.2. Chemisches Verhalten der Komplexe in Lösung

a) $[R_3PAuPR_3]^+$ - Komplexe wurden mit den Resten $R = CH_3$, C_2H_5 , OCH_3 und den Anionen Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , SbF_6^- dargestellt, isoliert und deren Lösungsmittelspektren im ultravioletten Bereich untersucht. Von einigen Verbindungen wurden Leitfähigkeitsmessungen in Wasser ausgeführt. Der ergänzenden Charakterisierung der Komplexe in Lösung dienen die von einigen Verbindungen bereits bekannten NMR-Spektren [2].

Aufgrund eines Vergleichs der Elektronenspektren und der Infrarotspektren (Kapitel 5.3.2.) lassen sich die Komplexe je nach Art der Anionen in zwei Gruppen ordnen:

I. Verbindungen mit gut koordinierenden Anionen wie Cl^- , Br^- und I^- haben je nach Halogenid, Lösungsmittel und Temperatur variierende Absorptionsspektren. Wie aus der Diskussion der einfachen Chromophore (Kapitel 2,3,4) hervorgeht, sind diese Veränderungen auf Ionenassoziate zurückzuführen. Ihre Spektren lassen sich erst bei Kenntnis der Interpretation der Spektren einfacher, nicht assoziierender, $PAuP$ - und $PAuX$ -Chromophore verstehen und werden in Kapitel 5 diskutiert.

II. Verbindungen mit grossen mehratomigen Anionen wie Perchlorat und Hexafluoroantimonat zeigen dagegen bei unterschiedlichen Bedingungen immer nur die Spektren einfacher linearer $PAuP$ -Chromophore. Im folgenden werden wir uns ausschliesslich mit dieser zweiten Gruppe von Verbindungen beschäftigen.

Hexafluoroantimonat- und Perchlorat- Salze der $PAuP^+$ -Kationen lösen sich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln ohne Disproportionierung zu Gold(0) und Gold(III)-Komplexen, wie das bei weniger stabilen Gold(I)-Verbindungen häufig geschieht. In Wasser, Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Acetonitril und Methylenchlorid zeigen diese

Komplexe, abgesehen von den üblichen kleinen Bandenverschiebungen immer dieselben Spektren (Figur 1., Seite 12). Weder durch Abkühlen glasbildender Lösungen auf 77 K, noch durch Variation der Konzentration um mehr als zwei Zehnerpotenzen konnte je eine fremde Bande beobachtet werden. Dieses Verhalten weist auf einen wohldefinierten, unveränderten PAuP-Chromophor hin. Zur weiteren Charakterisierung der Struktur in Lösung wurde die Leitfähigkeit von $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]ClO_4$ in Wasser bestimmt. Das Resultat lässt nur den Schluss zu, dass ein 1:1 Elektrolyt vorliegt. Im selben Lösungsmittel wird die Linearität des $PAuP^+$ - Kations durch eine starke P-Au-P - Kopplung in den NMR-Spektren [2] nahegelegt.

b) $H_3CAuP(C_2H_5)_3$ löst sich ohne Zersetzung in Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan, n-Pentan, 2,2 Dimethylbutan- n-Pentan (8:3) sowie in Alkoholen, Methylenchlorid, Chloroform und Acetonitril. In diesen Lösungsmitteln werden abgesehen von üblichen, kleinen Bandenverschiebungen dieselben Spektren (Figur 2.,Seite 13) gemessen. Um das Vorliegen von über Methylgruppen verbrückten Dimeren - wie sie z.B. in $Al_2(CH_3)_6$ vorliegen - auszuschliessen, wurde das Molekulargewicht mittels Dampfdruck-Osmometrie in Chloroform und in Benzol bestimmt. Die Resultate weisen eindeutig auf Monomere hin.

c) $[CAuP]^+-$, $[CAuC]^+-$ Komplexe wurden mit C als Triäthylphosphonium-methylid und P als Triäthylphosphin untersucht. Die Verbindungen lösen sich für die Messung der Absorptionsspektren (Figur 3.,Seite 14) in genügenden Mengen in Wasser, Aethanol, Acetonitril und Methylenchlorid. Wie bei den anderen kationischen Komplexen lässt sich auch hier die Bildung von Ionenassoziaten durch Verwendung grosser Anionen vermeiden.

d) $[\text{NAuN}]^+$ - Komplexe, wobei N Piperidin oder tertiär Butylamin bedeuten kann, wurden als Chlorid- und Hexafluoroantimonat-Salze isoliert. Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu den analogen Phosphin- und Phosphorylid-Komplexen lichtempfindlich und zersetzen sich innerhalb einiger Tage. Weniger grosse primäre Amine wie z.B. n-Propylamin reduzieren den Ausgangskomplex $\text{ClAuS}(\text{CH}_3)_2$ zu Gold. Die dargestellten Verbindungen lösen sich für elektronenspektroskopische Untersuchungen genügend in Wasser, Methanol, Äthanol und Acetonitril (Figur 4., Seite 15). Die wässrigen Lösungen müssen sofort gemessen werden; sie zersetzen sich innerhalb zwei bis drei Stunden unter Bildung bläulichen kolloidalen Goldes.

Auch die $[\text{NAuN}]^+$ -Verbindungen mit Chlorid-Gegenion zeigen beim Abkühlen äthanolischer Lösungen das Spektrum eines Ionenassoziates (Fig. 4.) ; mit Hexafluoroantimonat als Anion lässt sich - wie bei den unter a) und c) erwähnten Komplexen - die Assoziatbildung vermeiden und es wird das Spektrum des ungestörten NAuN -Chromophors erhalten.

2.3. Spektrophotometrische Daten

Die Bandenlagen und Extinktionskoeffizienten einer repräsentativen Auswahl von Komplexen mit nur σ - Donorliganden sind in Tabelle 1a zusammengestellt. Zusätzlich werden für die wichtigsten Chromophore die Halbwertbreiten und Oszillatorstärken in Tabelle 1b aufgeführt. Zur Bestimmung der Oszillatorstärke wurde folgende Beziehung benutzt [3] :

$$f = \frac{mc^2}{N\pi e^2} \int \epsilon_v dv$$

$$\approx 4,6 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\text{max}} \cdot \Delta v$$

Die Halbwertbreite $\Delta v (\text{cm}^{-1})$ der Banden wurde nach Jørgensen [4] ermittelt :

$$\nu = \delta^+ + \delta^- \quad \text{und} \quad \delta^+ = 1,1 \delta^- ,$$

wobei δ^+ die halbe Halbwertbreite in Richtung grösserer und δ^- in Richtung kleinerer Wellenzahlen bedeuten.
Die Figuren 1. bis 4. enthalten eine Auswahl der wichtigsten Spektren.

Tabelle 1a : Spektrophotometrische Daten der Komplexe mit σ - Donorliganden

Komplexe	Banden a)			
	1	2	3	4
	5			
$[(\text{OCH}_3)_3\text{PAuP}(\text{OCH}_3)_3]\text{BF}_4$ in CH_3CN	41,6 (1170)	46,1 (2600)	47,2 ^{b)} (11350)	48,9 (17700)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuF}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{ClO}_4$ in CH_3CN	39,8 (1240)	41,9 (1560)	48,1 ^{b)} (12400)	48,8 (13500)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuF}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{SbF}_6$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 300 K	39,8 (1260)	41,7 (1470)	47,2 ^{b)} (9100)	48,3 (15100)
77 K	40,0 (1740)	40,6 (1620)	41,7 (2160)	47,1 ^{b)} (13000)
	48,1 (20800)			
$[(\text{CH}_3)_5\text{CNH}_2\text{AuNH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_5]\text{SbF}_6$ in H_2O	48,3 (2400)			
in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 77 K	46,5 ^{b)} (2200)	47,9 (2600)		

Tabelle 1a : Spektrophotometrische Daten der Komplexe mit σ - Donorliganden (Fortsetzung)

Komplexe	Banden λ_{max}			
	1	2	3	4
	5	6		
[(Piperidin) ₂ Au]Cl				
in H ₂ O	46,7 ^b	48,3 ^b		
	(2300)	(2600)		
in C ₂ H ₅ OH 77 K	41,8	47,0 ^b	48,3	
[(C ₂ H ₅) ₃ PCH ₂ AuP(C ₂ H ₅) ₃]Cl				
in H ₂ O	41,3 ^b	43,1	48,3 ^b	50,0
	(1100)	(1700)	(12600)	(14200)
in C ₂ H ₅ OH 300 K	41,2 ^b	42,6	48,1 ^b	49,5
	(1180)	(1580)	(13100)	(14800)
77 K	39,2	41,5 ^b	42,9	49,0
	-	(1400)	(1900)	(16300)
	50,0 ^b			
	(15800)			
[(C ₂ H ₅) ₃ PCH ₂ AuCH ₂ (C ₂ H ₅) ₃]Cl				
in H ₂ O	42,2 ^b	44,4 ^b	48,5 ^b	50,3
	(900)	(2600)	(13500)	(15000)
in C ₂ H ₅ OH 300 K	42,6 ^b	44,2	48,8 ^b	50,0
	(1160)	(1620)	-	(16500)
77 K	40,0	42,6	44,1	49,1 ^b
	-	(1500)	(1620)	-
	50,4			
	(16300)			
H ₃ CAuP(C ₂ H ₅) ₃				
in 2,2 Dimethyl-				
butan-n-Pentan(8:3) 77 K	38,1	41,7 ^b	43,7	47,2 ^b
	(910)	(2900)	(4060)	(14100)
	48,8	51,7		
	(16600)	(16000)		
im Festkörper	38,8	43,5		

Erklärungen zur Tabelle 1a : a) Bandenlage in kK (1000cm^{-1}), molarer Extinktionskoeffizient in Klammern, bei 77 K wurde die Volumenkontraktion gemäss Literaturdaten [5] berücksichtigt.
b) Schulter

Tabelle 1b : Spektrophotometrische Daten der Komplexe mit σ - Donorliganden ; Halbwertbreiten und Oszillatorstärken ^{a)}

Komplexe	Bande	c/v	σ	ϵ	δ	f.10 ³
[(C ₂ H ₅) ₃ PAuP(C ₂ H ₅) ₃]Cl						
in H ₂ O	1	251	39,8	1260	0,51	6,2
	2	240	41,8	1470 (+)	1,08	14
	3	207	48,3	14530	1,35	230
H ₃ CAuP(C ₂ H ₅) ₃						
in Cyclohexan	1	262	38,7	900	1,41	12
	2	242	41,3	2900	b)	-
	3	231	43,3	4160	1,63	66
	4	213	47,0	14760	b)	-
	5	207	48,3	17300	1,50	240
	6	195	51,2	16300	1,8	280
[(C ₂ H ₅) ₃ PCH ₂ AuCH ₂ P(C ₂ H ₅) ₃]Cl						
in C ₂ H ₅ OH 77 K						
	2	235	42,6	1500	0,62	9
	3	227	44,1	1620 (+)	1,20	17
	4	198	50,4	16300	-	-

a) c/v=Wellenlänge in nm, σ =Bandenlage in kK (1000 cm^{-1}), ϵ =molarer Extinktionskoeffizient, δ =halbe Halbwertbreite in kK in Richtung grösserer Wellenzahlen bei (+), sonst in Richtung kleinerer Wellenzahlen gemäss [4], f=Oszillatorstärke ; bei 77 K Volumenkontraktion gemäss [5] berücksichtigt.
b) Schulter

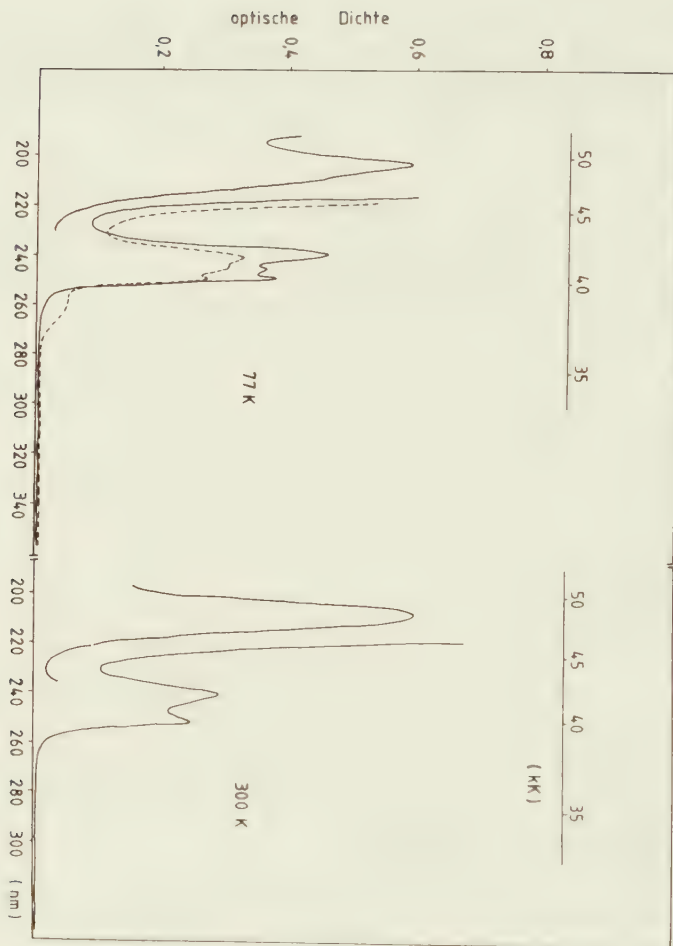


Fig. 1. Extrinsic curves: $[(C_2H_5)_3PAu(C_2H_5)_3]SO_4F_6$,
 (—) $1,95 \cdot 10^{-3}M$ und $3,90 \cdot 10^{-4}M$ in C_2H_5OH ;
 $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Cl$, (----) $1,47 \cdot 10^{-3}M$
 in C_2H_5OH ; Schichtdicke 1 mm



Fig. 2. Extinktionskurven : $\text{H}_3\text{CAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, (—) $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $4,54 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in Cyclohexan, (----) $4,19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in 2,2Dimethylbutan - n-Pentan (8:3) bei 77 K ; (- - -) Kristallschicht zwischen Quarzscheiben ; in Lösung Schichtdicke 1 mm

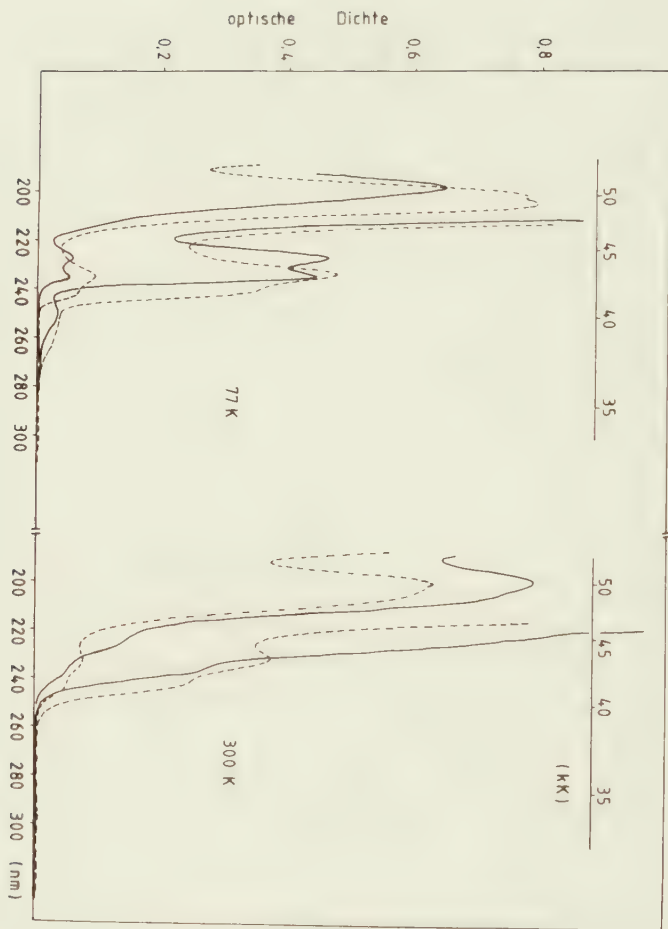


Fig. 3. Extinktionskurven : $[(C_2H_5)_3PCH_2AuCH_2P(C_2H_5)_3]Cl$,
 (—) $2,07 \cdot 10^{-3}M$ und $4,74 \cdot 10^{-4}M$ in H_2O bei 300 K
 $2,37 \cdot 10^{-3}$ und $3,95 \cdot 10^{-4}M$ in C_2H_5OH bei 77 K;
 $[(C_2H_5)_3PCH_2AuP(C_2H_5)_3]Cl$, (----) $2,25 \cdot 10^{-3}M$
 und $4,50 \cdot 10^{-4}M$ in C_2H_5OH bei 77 K;
 Schichtdicke 1 mm

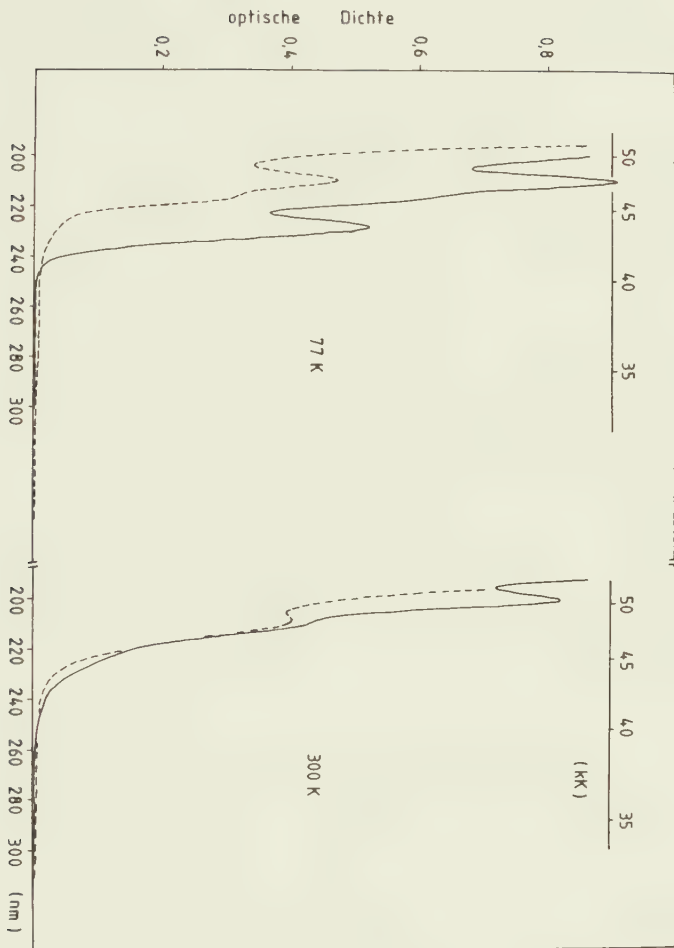


Fig. 4. Extinktionskurven : $[(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{NAuNH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$,
 (—) $1,10 \cdot 10^{-3}\text{M}$ in CH_3CN bei 300 K und
 $2,89 \cdot 10^{-3}\text{M}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei 77 K;
 $[(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{NAuNH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{SbF}_6$, (----) $1,47 \cdot 10^{-3}\text{M}$
 bei 300 K und 77 K in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 Schichtdicke 1 mm

2.4. Molekülorbitaltheorie für lineare Gold(I) - Chromophore mit σ - Donorliganden

Als Diskussionsgrundlage für die Interpretation der Spektren wird ein allgemeines Molekülorbital (MO) -Schema für LAuL-Chromophore vorgeschlagen. Als Liganden L werden Moleküle mit nur einem "lone pair" verwendet wie Phosphine, Phosphite, Phosphorylide, Amine oder das Methylanion.

Wie aus der Diskussion der Spektren und aus den erwähnten MO-Überlegungen hervorgeht, liegen ohne Zweifel lineare Chromophore vor. Die Lokalsymmetrie des Zentralions ist $D_{\infty h}$.

Als Basisfunktionen für die Linearkombinationen werden die vollbesetzten 5d-Orbitale, die leeren 6s und 6p Orbitale des Goldes sowie am Liganden L das einsame Elektronenpaar und das tiefste leere $(n+1)s$ Orbital des koordinierenden Ligandatoms berücksichtigt. Das allgemeine MO-Schema ist in Tabelle 2, das zugehörige Koordinatensystem in Figur 5 wiedergegeben.

Fig. 5. : Koordinatensystem der LAuL - Chromophore der Mikrosymmetrie $D_{\infty h}$

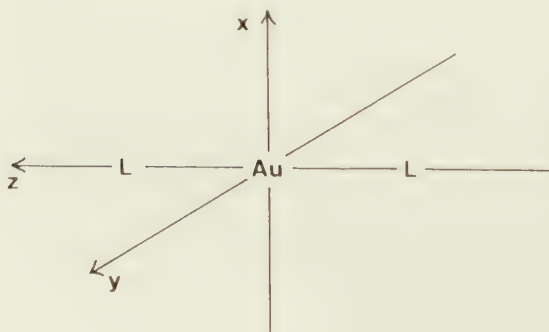


Tabelle 2 : Symmetrieeigenschaften der LCAO-MOs von LAuL-Chromophoren mit N-,P-,C- σ -Donorliganden ($D_{\infty h}$)

Darstellung	Linearkombinationen	
$4\sigma_g^+$	$s(\text{Au}) - \sigma(L_1) + \sigma(L_2) + z^2(\text{Au})$	unbesetzt
$3\sigma_u^+$	$z(\text{Au}) + \sigma(L_1) + \sigma(L_2)$	
$1\pi_u$	$-y(\text{Au}) + x(\text{Au})$	
	$-x(\text{Au}) + y(\text{Au})$	
$2\sigma_u^+$	$(n+1)s(L_1) - (n+1)s(L_2)$	
$3\sigma_g^+$	$(n+1)s(L_1) + (n+1)s(L_2)$	besetzt
$1\delta_g$	$-(x^2-y^2)(\text{Au}) + xy(\text{Au})$	
	$xy(\text{Au}) + x^2-y^2(\text{Au})$	
$1\pi_u$	$yz(\text{Au}) + xz(\text{Au})$	
	$-xz(\text{Au}) + yz(\text{Au})$	
$2\sigma_g^+$	$z^2(\text{Au}) - s(\text{Au}) + \sigma(L_1) - \sigma(L_2)$	besetzt
$1\sigma_u^+$	$\sigma(L_1) + \sigma(L_2) - z(\text{Au})$	
$1\sigma_g^+$	$\sigma(L_1) - \sigma(L_2) + s(\text{Au}) + z^2(\text{Au})$	

Abkürzungen : $s(\text{Au})$ und $x,y,z(\text{Au})$ stehen für $6s(\text{Au})$ und $6p_x, 6p_y, 6p_z(\text{Au})$; $(n+1)s$ ist das tiefste leere s Orbital des koordinierenden Ligandatoms, also $3s$ bei N,C und $4s$ bei P ; im Text wird die Kurzschreibweise $3\sigma_g^+ = \sigma(++)$ und $2\sigma_u^+ = \sigma(+ -)$ benutzt.

Die energetisch tiefsten MOs sind sicher die beiden $1\sigma_g^+$ - und $1\sigma_u^+$ - Kombinationen. In beiden MOs liegen starke stabilisierende Metall-Ligand-Wechsel-Wirkungen (MLWW) vor.

Während im $1\sigma_g^+$ auch die Ligand-Ligand-Wechsel-Wirkung (LLWW) stabilisierend wirkt, ist sie im $1\sigma_u^+$ destabilisierend. Die in Tabelle 2 aufgrund dieser qualitativen Argumente angegebene Reihenfolge ist a priori nicht undiskutierbar, denn die relative Grösse der MLWW und der LLWW sind schwer abzuschätzen. Da zudem in den Spektren unterhalb 50 kK keine Anregung von Elektronen aus $1\sigma_g^+$ und $1\sigma_u^+$ beobachtet wird, lässt sich die Reihenfolge am ehesten anhand von EHMO-Rechnungen diskutieren.

Solche Modell-Rechnungen für das $[(CH_3)_3PAuP(CH_3)_3]^+$ -Kation zeigen, dass die Ueberlappung von 3s und 3p Orbitalen von trans-ständigen P Atomen bei weitem nicht vernachlässigbar ist. Die Rechnung bestätigt bei diesen Komplexen die Reihenfolge $1\sigma_g^+ < 1\sigma_u^+$, wobei der energetische Abstand der beiden MOs gering ist.

In einem grossen energetischen Abstand von den stark bindenden σ -MOs folgen die obersten besetzten Kombinationen mit vorwiegend 5d-Metallcharakter. In der axialen Rotationsgruppe $D_{\infty h}$ transformieren die 5d-Orbitale des Goldes gemäss den irreduziblen Darstellungen $\delta_g(x^2-y^2, xy)$, $\pi_g(xz, yz)$ und $\sigma_g^+(z^2)$. Aus Symmetriegründen mischt keine der berücksichtigten Funktionen in die δ_g -Kombinationen ein; die $\delta_g(d)$ -Elektronen sind somit am Gold lokalisiert und haben nichtbindenden Charakter. Die relative energetische Lage der $\delta_g(d)$ -, $\pi_g(d)$ - und $\sigma_g(d)$ -Orbitale kann nicht von vornherein festgelegt werden. Aus der Interpretation der Spektren lässt sich eine geringe Aufspaltung der Uebergangsenergien der verschiedenen d-Anregungen zum tiefsten Akzeptor-MO erkennen. Unter vereinfachenden Annahmen folgt daraus die relative Reihenfolge der 5d-MOs im Komplex.

Die unbesetzten Orbitale lassen sich gemäss Ihrer Beteiligung an der Bindung zwangslos in zwei Gruppen gliedern:

$3\sigma_u^+$ und $4\sigma_g^+$ haben stark anti-bindenden Charakter und sind ohne Zweifel die energetisch

höchsten Kombinationen und kommen als Akzeptororbitale für Elektronenanregungen im untersuchten Bereich nicht in Frage.

$3\sigma_g^+$, $2\sigma_u^+$ und $1\pi_u$ sind dagegen an der Bindung praktisch unbeteiligt. Aus Symmetriegründen mischen in die $1\pi_u(6p)$ -Kombination keine anderen hier berücksichtigten Funktionen ein und es liegen fast reine $6p_x, p_y$ - Orbitale vor. Die energetisch tiefsten Akzeptororbitale für Elektronenanregungen sind die $3\sigma_g^+$ - und $2\sigma_u^+$ -Kombinationen. Diese nichtentarteten MOs lassen sich aus den energetisch tiefsten unbesetzten AOs der Ligandatome aufbauen ; z.B. sind für den PAuP-Chromophor die σ_g^+, σ_u^+ gleich $[4s(P_1) \pm 4s(P_2)]$ oder in Kurzschreibweise $\sigma_g^+ (++)$, $\sigma_u^+ (+-)$. Obwohl gruppentheoretisch erlaubt, mischen diese MOs praktisch nicht mit anderen an der Bindung involvierten Funktionen. Diese Aussage wird durch die Diskussion der Spektren bei Variation der Liganden L in den LAuL-Chromophoren und durch die EHMO-Rechnungen (Kap. 6) erhärtet. Aus dem vorgeschlagenen MO-Schema lassen sich folgende energetisch tiefstliegende Uebergänge erwarten: zuerst bei tiefer Energie ein Satz paritätsverbotener Anregungen des Typs $2\sigma_g^+$, $1\pi_g$, $1\delta_g \rightarrow 3\sigma_g^+$ und anschliessend entsprechende erlaubte Uebergänge zum $2\sigma_u^+$ - Akzeptororbital. In die energetische Nähe des zweiten erlaubten inversen ETs kommt allenfalls ein erster $5d \rightarrow 6p$ Rydberg Uebergang zu liegen.

2.5. Diskussion der Elektronenspektren

2.5.1. Allgemeines

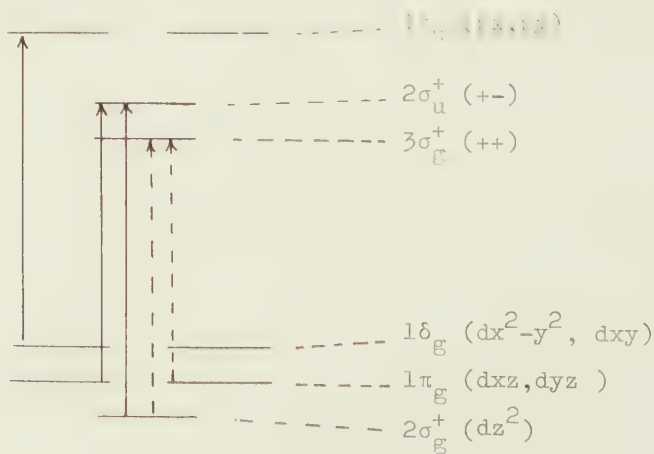
Die $[LAuL]^+$ -Komplexe haben im Grundzustand eine $5d^{10}$ - Elektronenkonfiguration. Der spektroskopische Grundzustand ist $^1\Sigma_g^+$, also nichtentartet und totalsymmetrisch. In $D_{\infty h}$ sind nach dem Dipolmechanismus nur Anregungen mit den

angeregten Zuständen Σ_u^+ , Π_u erlaubt. Gemäss dem vorgeschlagenen MO-Schema sind im untersuchten Messbereich folgende erlaubte Eielektronenübergänge in Betracht zu ziehen :

Uebergänge	Terme
$1\pi_g(d) \longrightarrow 2\sigma_u^{+}(+-)$	$1,3\pi_u$
$2\sigma_g^{+}(d) \longrightarrow 2\sigma_u^{+}(+-)$	$1,3\Sigma_u$
$1\delta_g(d) \longrightarrow 1\pi_u(6p)$	$1,3\pi_u$, $1,3\Phi_u$
$1\pi_g(d) \longrightarrow 1\pi_u(6p)$	$1,3\Sigma_u^{+}$, $1,3\Sigma_u^{-}$, $1,3\Delta_u$
$1\sigma_g^{+}(d) \longrightarrow 1\pi_u(6p)$	$1,3\pi_u$

Figur 6 zeigt ein qualitatives Energieniveaux-Schema mit den für die Diskussion benötigten MOs und den besprochenen Anregungen.

Fig. 6. : Energieniveaux-Schema für die LAuL - Chromophore (Erklärungen im Text)



Die Numerierung der MOs wurde in Fig.6.wie in der Tab.2 gewählt. Die noch zu besprechenden Einelektronenübergänge sind, falls symmetrieerlaubt durch ausgezogene Pfeile, falls symmetrieverboten durch gestrichelte Pfeile symbolisiert. In der folgenden Diskussion sind die Banden so numeriert, wie sie in den gut aufgelösten Tieftemperaturspektren - von grösserer nach kleinerer Wellenlänge kommend - auftreten.

2.5.2. Untersuchte Komplexe

a) $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]^+$ - Komplexe wurden mit den unter 2.2. a) erwähnten Resten R und Anionen untersucht. Bevor die Spektren der PAuP-Chromophore diskutiert werden, ist es sinnvoll, die Absorptionsspektren der nicht komplexgebundenen Liganden zu besprechen. Sowohl die in den Komplexen verwendeten tertiären Phosphine mit aliphatischen Resten als auch die entsprechenden Phosphite sind im nahen UV-Bereich lichtdurchlässig und weisen erst bei etwa 49 kK eine erste Absorption auf. Diese Bande wird bei Bildung der Phosphinium-Ionen (durch Zusatz von Säuren) blauverschoben. Somit sind die angeregten Elektronen vermutlich diejenigen des "lone pair" Orbitals, die bei Bindungsbildung stark stabilisiert werden. Aufschluss über die Art des angeregten Zustandes wird für primäres Methylphosphin durch Untersuchungen im Schumann-UV erhalten: der ersten Bande liegt ein Term von der angeregten Konfiguration $(np)^1(4s)^1$ zugrunde [6]. Eine Anregung der "lone pair" Elektronen zu einem anti-bindenden σ^* -Orbital ist frühestens bei 53,5 kK zu erwarten.

Da in den verwendeten Phosphorliganden die energetisch höchst liegenden Elektronen im Goldkomplex stark stabilisiert werden, sind im PAuP-Chromophor für Uebergänge im nahen UV-Bereich die einzigen zu berücksichtigenden Elektronen die d-Elektronen des Gold(I)-Zentralions.

$[R_3PAuPR_3]^+$ -Komplexe besitzen im Messbereich zwei Bandensysteme unterschiedlicher Intensität bei etwa 41,5 kK und 48 kK (Fig.1.s.S.12, Tab.1). Auffallend ist, dass die Spektren sowohl bei Verbindungen mit Trimethyl- und Triäthylphosphin als auch beim Komplex mit Trimethylphosphit beinahe identisch sind.

Bei tiefer Temperatur (77 K) besteht das Spektrum des linearen PAuP-Chromophors aus 5 Banden. Die Banden 1,2,3 bilden ein System schwacher aussergewöhnlich scharfer Banden, 4 und 5 gehören einem zweiten intensiveren Bandensystem an. Bei 1,2,3 handelt es sich zweifellos um paritätsverbotene $d(Au)$ -Anregungen. Als Akzeptororbital kommt nur ein totalsymmetrisches Orbital gerader Parität mit höchstens schwach antibindendem Charakter (scharfe Banden !) in Frage : deshalb sicher nicht $\sigma_g^+[\delta s(Au)],$ sondern $\sigma_g^-[4s(P_1) + 4s(P_2)]$. Da die inversen ETs von $\sigma_g^+(d)$ und $\pi_g(d)$ viel intensiver sein müssen als diejenigen von $\sigma_g^-(d)$, bleibt als einzige Identifizierungsmöglichkeit : 1 und 2 sind Spaltkomponenten von $\pi_g(d) \rightarrow L$, 3 ist $\sigma_g^+ \rightarrow L$. Die Aufspaltung von π_g kann auf eine geradefüßige Störung der Lokalsymmetrie $D_{\infty h}$ des Zentralions zurückgeführt werden : je nach Anion (ClO_4^- , SbF_6^-) variiert der Abstand von 1,2 um etwa 100 bis 200 cm^{-1} .

Bei stärkerer Störung des PAuP⁺-Kations durch Halogenid-Gegenionen wird die ursprünglich verbotene $\delta_g(d) \rightarrow \sigma_g^+(++)$ - Anregung erlaubt und kann in den Assoziatspektren als erste Absorption beobachtet werden (Kapitel 5.1.2.).

Die Banden 4 (Schulter) und 5 des intensiveren Systems lassen sich nun zwanglos den Symmetrieerlaubten Uebergängen von $\pi_g(d)$ und $\sigma_g^+(d)$ nach der niedrigsten σ_u^+ -Kombination $[4s(P_1) - 4s(P_2)]$ zuordnen.

b) $H_3CAuP(C_2H_5)_3$ zeigt in seinen Absorptionsspektren (Fig.2. s.S. 13, Tab. 1) 3 Banden mittlerer Intensität zwischen 38,2 kK und 43,3 kK und 3 intensive Absorptionen zwischen 47,2 kK und 51,2 kK.

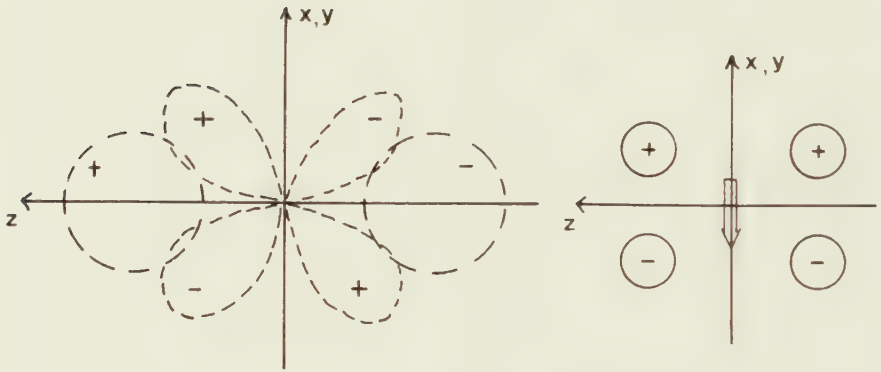
Bande 1 kann keiner in den einfachen PAuP-Chromophoren beobachteten Anregung zugeschrieben werden. Erst im Zusammenhang mit den Spektren der neutralen und ionischen Assoziante (Kap.5.) lässt sich 1 als $\delta(d) \rightarrow \sigma^+(++)$ - Anregung erklären. Ihre geringe Intensität ($\epsilon = 990$, $f = 12 \cdot 10^{-3}$) rechtfertigt die Zuordnung zu einem in der Mikrosymmetrie $C_{\infty v}$ symmetrieverbotenen Uebergang.

Die Banden 2,3 und 4,5 entsprechen 1,2,3 und 4,5 im PAuP. Da im $H_3CAuP(C_2H_5)_3$ -Komplex das Inversionszentrum wegfällt, muss eine Intensivierung analoger in $D_{\infty h}$ paritätsverbotener Anregungen erwartet werden. Tatsächlich sind 2,3 [$\pi, \sigma^+ \rightarrow \sigma^+(++)$] in CAuP ($\epsilon = 2900$ für 2; $\epsilon = 4160$ und $f = 66 \cdot 10^{-3}$ für 3) intensiver als 1,2,3 [$\pi_g, \sigma_g^+ \rightarrow \sigma_g^+(++)$] in PAuP ($\epsilon = 1260$ für 1,2; $\epsilon = 1470$ und $f = 14 \cdot 10^{-3}$ für 3) und haben ähnliche Intensitäten wie entsprechende Anregungen in den PAuX-Chromophoren (Kap.3.). 2,3 im CAuP-Chromophor mit Methylligand sind gegenüber 1,2,3 von PAuP um etwa 2 kK blauverschoben, treten aber noch vor entsprechenden Banden in NAuN- oder CAuC-Chromophoren auf.

Die ersten beiden intensiven Banden 4,5 sind $\pi(d), \sigma^+(d) \rightarrow \sigma^+(+-)$ - inverse ETs und werden von CAuP zu PAuP praktisch nicht verschoben, so dass die d-Anregungen zu $\sigma^+(++)$ und $\sigma^+(+-)$ im CAuP-Chromophor näher zusammen liegen. Dieser Effekt ist wohl auf eine geringere Mischung der $(n+1)s$ AOs der Ligandatome in den beiden Akzeptor-MOs zurückzuführen. Ein Vergleich der Spektren der PAuX-, PAuP- und XAuX-Chromophore lässt allgemein ein Zusammenrücken von d-Anregungen zu $\sigma^+(++)$ und $\sigma^+(+-)$ bei den Chromophoren mit $C_{\infty v}$ -Mikrosymmetrie deutlich erkennen (Kap. 3.,4.).

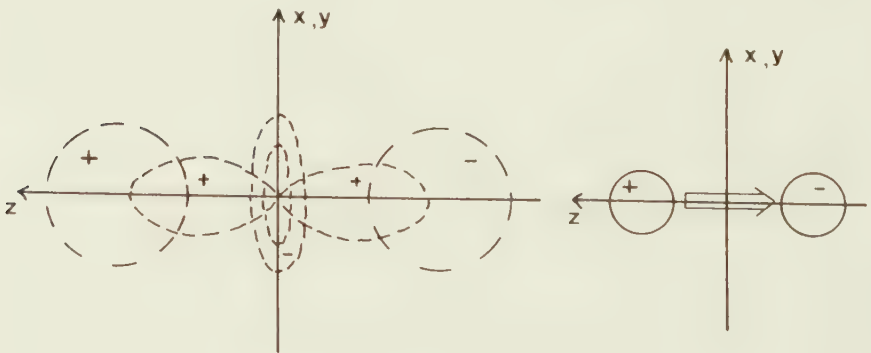
Die aufgrund der vorgenommenen Indizierung von 4 als $\pi(d) \rightarrow \sigma^+(+-)$ und 5 als $\delta^+(d) \rightarrow \sigma^+(+-)$ zu erwartenden Intensitäten der Banden können graphisch aus der Ueberlappung zwischen Grund- und angeregtem Zustand grob abgeschätzt werden. Die so

Fig. 7. : Uebergangsmomente der erlaubten inversen ETs



$$\pi(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow \sigma^+(+-)$$

x,y - polarisiert



$$\sigma^+(+-) \rightarrow \pi^-(+-)$$

z - polarisiert

ermittelten Uebergangsmomente sind zusammen mit den Bandenpolarisationen in Fig. 7. dargestellt.

Die qualitative Abschätzung lässt für den Uebergang $\sigma^+(d) \rightarrow \sigma^+(+-)$ eine deutlich höhere Intensität als für $\pi(d) \rightarrow \sigma^+(+-)$ erwarten. Uebergangsmoment-Rechnungen - im Rahmen des EHMO-Modells - bestätigen diese aufgrund qualitativer Argumente gemachte Aussage. Die Rechnung ergibt folgende Dipolstärken:

Anregung	$ \langle \psi_a \vec{r} \psi_b \rangle ^2 \quad [A^2]$
$\sigma^+(d) \rightarrow \sigma^+(+-)$	$180 \cdot 10^{-3}$
$\pi(d) \rightarrow \sigma^+(+-)$	$74 \cdot 10^{-3}$

Die gefundenen Intensitätsverhältnisse für 2,3 und 4,5 (Tab. 1) stimmen mit den aus der vorgeschlagenen Indizierung zu fordernden relativen Intensitäten überein.

Für Bande 6 bei 51,7 kK sind die Interpretationsmöglichkeiten durch die bisherige Indizierung eingeschränkt. Alle möglichen d-Elektronenanregungen nach den beiden tiefsten σ -Akzeptororbitalen sind vergeben und es besteht kein Grund zur Annahme von Anregungen der nächst tieferen Elektronen in so geringem energetischen Abstand von $\sigma^+(d) \rightarrow \sigma^+(+-)$.

Vielmehr muss ein neues Akzeptor-orbital in die energetische Nähe der $\sigma^+(+-)$ -Kombination der $(n+1)s$ -Orbitale der Ligandatome zu liegen kommen. Als solches kommt ausser dem $\pi(6p_x, p_y)$ -MO mit vorwiegend Au(I)-Charakter auch ein $\sigma^+(3dz^2)$ -MO mit hauptsächlich Phosphor-Beteiligung in Frage. Im ersten Fall wäre 6 als Rydberg Anregung des Typs $\delta(d) \rightarrow \pi(6p_x, p_y)$, im zweiten Fall als inverser ET des Typs $\sigma^+(5d[Au]) \rightarrow \sigma^+(3d[P])$ zu indizieren. Eine zuverlässige Unterscheidung dieser beiden möglichen Interpretationen ist anhand der UV-Spektren alleine kaum möglich, da in der Nähe von 50 kK das Vergleichsmaterial spärlich ist. Am ehesten liesse sich die Rydberg Anregung, bei der entartete angeregte Terme resultieren, vom inversen ET mit nichtentartetem angeregten Zustand durch

das MCD-Spektrum unterscheiden.

Das Festkörperspektrum dünner Kristallfilme von $\text{H}_3\text{CAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurde mit den unter 7.2. beschriebenen Methoden erhalten (Fig.2., s.S. 13). Es zeigt im beobachteten Bereich - abgesehen von einer geringfügigen üblichen Blauverschiebung der Banden - eine gute Uebereinstimmung mit den Lösungsspektren, was auf die gleiche Mikrosymmetrie des Chromophors in Lösung und im Festkörper schliessen lässt. Im $\text{H}_3\text{CAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Komplex liegt eine lineare Struktur vor, wie aus der Kristallstrukturanalyse der analogen Triphenylphosphin-Verbindung erwartet werden kann, wo ein CAuP-Winkel von 179° gefunden wurde [8].



Komplexe mit Triäthylphosphonium-metylid und Triäthylphosphin als Liganden haben in ihren Lösungsspektren wie die bisher besprochenen Chromophore ein schwaches Bandensystem bei tiefer Energie und ein wesentlich intensiveres Bandensystem bei höherer Energie (Fig.3., s.S. 14).

Bande 1 in den Salzen mit Chlorid-Gegenion ist auf Ionenassoziate zurückzuführen (Kap.5.) ; sie ist in den Spektren der Verbindungen mit Hexafluoroantimonat-Anion nicht zu sehen und soll erst später indiziert werden.

Die übrigen Absorptionen in den CAuC^+ - und CAuP^+ -Ylid-Komplexen lassen sich nun aufgrund der besprochenen Spektren der PAuP^+ - und CAuP -Verbindungen zwangslos indizieren: die Banden 2,3,4,5 in den beiden Ylid-Chromophoren entsprechen 2,3,4,5 von $\text{H}_3\text{CAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 1,2,3,4,5 von PAuP .

Im CAuC^+ -Chromophor sind die erlaubten inversen ETs des Typs $\sigma_g^+(d), \pi_g(d) \rightarrow \sigma_u^+(+-)$ gegenüber dem PAuP -Chromophor um etwa 2 kK blauverschoben, was wohl weniger auf eine energetische Veränderung der besetzten

d-Orbitale als auf die höhere energetische Lage der die σ_g^{++} und σ_u^{+-} aufbauenden (n+1)s AOs von Kohlenstoff gegenüber Phosphor zurückzuführen ist. Diese Erklärung wird durch die folgenden aus den Atomspektren berechneten Valenzzustands-Ionisierungsenergien VSIE (Kapitel 6.3.2.) gestützt :

$$E [C;I; 2s^2 2p^1 3s^1; 3s^1] = -3,74 \text{ eV}$$

$$E [P;I; 3s^2 3p^2 4s^1; 4s^1] = -4,15 \text{ eV}$$

d) $[NAuN]^+$ - Komplexe zeigen in ihren Elektronenspektren (Fig.4., s.Seite 15) nur ein Bandensystem schwacher Intensität um etwa 47 kK, bestehend aus einer Schulter und einer Bande.

Eingehende spektroskopische Untersuchungen im Schumann-UV von Ammoniak [6] und einfachen Alkylaminen [9] lassen die erste Absorptionsbande im Liganden als Anregung eines "lone pair" Elektrons zum tiefsten virtuellen (n+1)s-Orbital, dem 3s AO des Stickstoffs erkennen.

Im $NAuN$ -Chromophor mit Piperidin als Ligand L ist die erste Absorption etwa 1,5 kK gegenüber der ersten Schulter im tertiären Butylamin-Komplex rotverschoben. Diese geringe Verschiebung der ersten Bande nach kleinerer Energie beim Ersatz von primärem durch sekundäres Amin ist für Amin-Komplexe typisch und wird zum Beispiel auch bei PdN_4 -Chromophoren beobachtet [10], wo sich durch Austausch von primärem mit sekundärem Amin eine Rotverschiebung von etwa 2,3 kK beobachten lässt.

Die Banden 1,2 im $NAuN$ -Chromophor sind gemessen an der Intensität erlaubter Anregungen in anderen Gold(I)-Komplexen nur schwach. Die Extinktionskoeffizienten sind mit Sicherheit zu gross, da 1,2 am Fusse einer starken Absorptionsbande mit $\nu_{\max}$ oberhalb 52,5 kK liegen und könnten wohl bei isolierter Bandenlage etwa halb so gross sein. Sicher liegen 1,2 in $NAuN$ verbotene Anregungen zugrunde, die analog zu 1,2 in $PAuP$ als $\sigma_g^+, \pi_g(d) \rightarrow \sigma_g^{++}$ interpretiert werden müssen. Die Aufspaltung der Uebergänge

$\sigma_g^+(d) \rightarrow \sigma_g^+(++)$ und $\pi_g(d) \rightarrow \sigma_g^+(++)$ beträgt hier je nach Amin 1,3 kK oder 1,4 kK und ist somit fast gleich gross wie in dem PAuP-Chromophor, wo 1,2 kK gefunden werden. 1,2 sind im NAuN- gegenüber dem PAuP-Chromophor je nach Aminligand 6,5 bis 8,5 kK blauverschoben. Diese Verschiebung ist hauptsächlich auf eine energetische Anhebung des Akzeptororbitals im Stickstoff-Komplex und weniger auf eine energetische Aenderung der besetzten d-Orbitale zurückzuführen. Wie aus den Spektren der PtN_4 - und der PtN_3P -Komplexe ersichtlich ist, ändert sich die energetische Lage der besetzten d-Orbitale bei Ersatz von N- durch P- Liganden nur unwesentlich. Diese Feststellung wird bei Gold(I)-Verbindungen durch EHMO-Rechnungen bei den Modellverbindungen $ClAuPR_3$, $ClAuNR_3$, $R_3PAuPR_3^+$ und $R_3NAuNR_3^+$ bestätigt.

2.6. Zur Elektronenstruktur

Um aus der vorgeschlagenen Indizierung der Spektren Aussagen über relative MO-Energien machen zu können, müssen vereinfachende Annahmen getroffen werden. Es soll im folgenden die Voraussetzung gelten, dass bei Elektronentransferübergängen, bei denen ein Elektron von einem vorwiegend Zentralion - MO zu einem vorwiegend Ligand-MO oder umgekehrt angeregt wird, die Coulombintegrale $J(d, \sigma[L])$ für die Wechselwirkung eines Elektrons im $\sigma_g^+(++)$ oder im $\sigma_u^+(+-)$ mit jedem d-Elektron dieselbe ist, dass die verschiedenen Austauschintegrale klein und ihre Differenzen vernachlässigbar sind.

Unter diesen Annahmen unterscheiden sich die verschiedenen aus den $d \rightarrow \sigma_g^+(++)$ - Anregungen hervorgehenden Terme (Tabelle 3) in bezug auf die Elektronenwechselwirkung nur durch die verschiedenen Metallelektronenkonfigurationen. Bei den d^{10} -Komplexen ist diesbezüglich die Lage besonders einfach, da aus dem "Loch-Elektron" - Formalismus [11] folgt, dass die Elektronenwechselwirkung im verbleibenden d^9 -System immer dieselbe ist

in welchem Orbital sich das "Loch" auch befindet. Die aus der Interpretation der Spektren erhaltenen Termenergien der angeregten Zustände sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Unter den getroffenen Annahmen lassen sich nun Aussagen über die Beteiligung der Orbitale des Goldes an der chemischen Bindung und über die energetische Reihenfolge der Akzeptororbitale in den Chromophoren mit Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoff- σ -Donorliganden machen :

- Ein Vergleich der relativen Termenergien für die drei energetisch tiefsten angeregten Zustände $^1\Delta_g$, $^1\pi_g$, $^1\Sigma_g$ zeigt - bei Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkungsdifferenzen - in allen Chromophoren eine kleine Aufspaltung der 5d-Elektronen des Zentralions mit Werten zwischen 3,2 und 5,6 kK. In diesen Gold(I)-Komplexen sind also die 5d-Elektronen vorwiegend Rumofelekttronen. Dies steht im Gegensatz zur starken Aufspaltung der d-Orbitale in Gold(III)-Komplexen, wo sich z.B. in AuCl_4^- (D_{4h}) aus der Lage der spinverbotenen d-d -Anregung von b_{2g} nach b_{1g} ($^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$) bei 21,7 kK und einem Racah-Parameter $B = 700 \text{ cm}^{-1}$ ein Ligandfeldparameter Δ_1 ($E(b_{1g}) - E(b_{2g})$) von 30,1 kK berechnen lässt.

- Da die 5d-Elektronen des Gold(I)-Ions praktisch nicht an der Bindung der Liganden beteiligt sind, müssen hauptsächlich 6s und 6pz- Orbitale den Bindungseffekt bewirken. Durch die Bindungsbildung wird der 5d $\rightarrow$ 6s - Rydberg Uebergang vom Gold(I)-Ion bei 15 kK ($^1S_0 \rightarrow ^3D_3$) [12] nach über 50 kK im Komplex blauverschoben und ist in den Spektren nicht mehr zu beobachten. Die starke Bindungsbeteiligung von 6s und 6pz des Zentralions in Komplexen mit σ -Donorliganden (N,P,C) wird durch grosse Isomeriever-schiebungen (6s-Beteiligung) und durch das Ausmass der Quadrupolaufspaltung (6pz-Beteiligung) in den ^{197}Au Mössbauer Spektren [13],[14] bestätigt. Für die hier untersuchten Gold(I)-Komplexe mit N-,P- und C- Liganden wird

das 6s,6p_z -Bindungsmodell ferner durch EHMO-Rechnungen (Kap.6.) gestützt.

- Die energetisch tiefsten unbesetzten MOs in den besprochenen Chromophoren sind nicht-entartet und können aus den 4s-AOs von Phosphor und den 3s-AOs von Stickstoff und Kohlenstoff aufgebaut werden. Wie aus den Spektren der PAuP-Chromophore mit Phosphin- und Phosphit-Liganden hervorgeht, ist die Art der Atome ausserhalb der ersten Koordinationssphäre für die Spektren unerheblich. Durch Vergleich des $^1\pi_g$ - mit dem ersten $^1\pi_u$ -Term in Tabelle 3 lässt sich die Aufspaltung der beiden tiefsten Akzeptororbitale abschätzen. Sie beträgt 6,9 kK im PAuP-, 7,8 kK im CAuC- und 5,5 kK im CAuP-Chromophor. Im NAuN-Chromophor liegt der erlaubte Uebergang mit angeregtem Zustand $^1\pi_u$ über 51 kK, die $\sigma_g^{++}-\sigma_u^{+-}$ - Aufspaltung ist grösser als 5 kK.

In den Chromophoren mit ungemischtem Ligandsystem (PAuP, NAuN, CAuC) ist die energetische Aufspaltung der beiden tiefsten Akzeptororbitale grösser als im gemischten CAuP-Chromophor, was auf die grössere Wechselwirkung gleichartiger (n+1)s AOs der Liganden hinweist.

Tabelle 3 : Termenergien der Chromophore mit N-, P-, C-
σ -Donorliganden und der Mikrosymmetrie $D_{\infty h}$
oder $C_{\infty v}$ a)

Terme	Konfiguration	PAuP		CAuP	
		Banden-	Term-	Banden-	Term-
		nummer	energie	nummer	energie
$1\Sigma_g^+$	$[\sigma_g^+]^2[\pi_g]^{-4}[\delta_g^-]^4$				
$1\Delta_g$	$[\delta_g^-]^3[\sigma_g^+(++)]^1$	1 ^{b)}	38,5	1	38,1
$1\Pi_g$	$[\pi_g^-]^3[\sigma_g^+(++)]^1$	1,2	40,0/40,6	2	41,7
$1\Sigma_g^+$	$[\sigma_g^+]^1[\sigma_g^+(++)]^1$	3	41,7	3	43,7
$1\Pi_u$	$[\pi_g^-]^3[\sigma_u^+(+-)]^1$	4	47,2	4	47,2
$1\Sigma_u^+$	$[\sigma_g^+]^1[\sigma_u^+(+-)]^1$	5	48,1	5	48,8
$1\Pi_u, 1\Phi_u$	$[\delta_g^-]^3[\pi_u(6p)]^1$	-	-	6	51,7

		NAuN		CAuC	
		Banden-	Term-	Banden-	Term-
		nummer	energie	nummer	energie
$1\Delta_g$	$[\delta_g^-]^3[\sigma_g^+(++)]^1$	1 ^{b)}	43,8	1 ^{b)}	40,0
$1\Pi_g$	$[\pi_g^-]^3[\sigma_g^+(++)]^1$	1	46,5	2	42,6
$1\Sigma_g^+$	$[\sigma_g^+]^1[\sigma_g^+(++)]^1$	2	47,9	3	44,1
$1\Pi_u$	$[\pi_g^-]^3[\sigma_u^+(+-)]^1$	-	-	4	49,1
$1\Sigma_u^+$	$[\sigma_g^+]^1[\sigma_u^+(+-)]^1$	-	-	5	50,4

a) Energien in kK; Daten aus Tieftemperaturspektren Tab. 1a ;

für HAuN mit $\text{NaH}_2\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, für CAuF Werte von $\text{H}_2\text{CAuF}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Numerierung der Banden wie in Tab.1; in der Konfiguration wurden jeweils die besetzten Orbitale weggelassen und nur die Terme für spinerlaubte Anregungen berücksichtigt, in $\text{C}_{\infty v}$ fällt die g,u-Parität weg.

b) aus den Spektren der L_2AuCl -Ionenassoziate

3. Gemischte, einfache lineare Gold(I) - Komplexe mit Phosphor- σ - Donor- und Halogenid- σ, π - Donorliganden

3.1. Einleitung

Es wird hier erstmals über die Elektronenspektren einer Reihe von gemischten Komplexen des Typs R_3PAuX mit Phosphin-, Phosphit- und Halogenidliganden berichtet. Zwar sind in der Literatur vereinzelt einige Elektronenanregungsspektren von solchen Komplexen mit aromatischen Phosphinliganden erwähnt worden [15], jedoch interessierten in diesen Fällen die Spektren nur im Hinblick auf die nähere Charakterisierung von Produkten oder zur Untersuchung kinetischer Mechanismen, und es wurde keine Interpretation der Banden vorgeschlagen.

Im Zusammenhang mit den schon diskutierten PAuP -Komplexen (Kap.2.) und auch im Hinblick auf die noch zu besprechenden XAuX -Verbindungen (Kap.4.) sind die gemischten PAuX -Chromophore von besonderem Interesse.

Erstens kann in den PAuX -Komplexen durch eine weite Variation der Liganden die Mischung in den σ -Akzeptororbitalen verändert werden und es lässt sich ihre energetische Lage variieren. Insofern eignen sich die hier besprochenen Komplexe zur Ueberprüfung des bei den PAuP -Chromophoren entwickelten Konzeptes zur Indizierung der inversen ETs, bei welchem die Existenz von zwei energetisch tiefliegenden, nichtentarteten und bindungsunabhängigen Akzeptororbitalen sich ergibt.

Zweitens gestatten es die PAuX-Chromophore, die relative energetische Lage der besetzten π - Halogenidorbitale im Komplex und deren Einfluss auf die 5d- Elektronen des Goldes zu untersuchen. In dieser Hinsicht bildet die Indizierung der Spektren der hier besprochenen Komplexe eine Grundlage für die Interpretation der in Kapitel 4. diskutierten Gold(I)-dihalogenide.

Wie bei den kationischen $[\text{LAuL}]^+$ -Komplexen mit P-, N- und C- Liganden können auch bei den molekularen R_3PAuX - Verbindungen in besonderen Fällen kolligative Phänomene die Spektren verändern. Durch die Wahl geeigneter Phosphorliganden gelingt es auch bei tiefer Temperatur, Spektren von einfachen, nicht assoziierten, Chromophoren zu erhalten.

In diesem Kapitel wird vorerst über die einfachen linearen PAuX- Chromophore berichtet ; auf die Molekülassoziate soll erst in Kapitel 5.2. eingegangen werden.

3.2. Struktur und Verhalten der Komplexe in Lösung

Es wurde die vollständige Reihe von Gold(I)-Komplexen des Typs R_3PAuX mit den Phosphenen $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{cy-C}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ und den Halogeniden $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- hergestellt. Zur weiteren Variation wurde auch der Phosphit-Komplex $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$ isoliert. Bemerkenswerterweise sind die Elektronenspektren der Phosphin- und der Phosphit-Verbindungen beinahe identisch.

Die Struktur der neutralen LAuX-Komplexe ist linear. Dies wird im Festkörper bei folgenden Verbindungen durch die Kristallstrukturanalyse belegt :

$(\text{C}_5\text{H}_6)_3\text{PAuCl}$	[16]
Cl_3PAuCl	[17]
$(\text{C}_5\text{H}_6)_3\text{AsAuBr}$	[18]
$(\text{Piperidin})\text{AuCl}$	[19]

In Methylenchlorid Lösung konnten für die Trimethylphosphin-gold(I)-halogenide die Infrarot- und die Ramanspektren [20] mit der Annahme linearer PAuX -Moleküle interpretiert werden. Die Analogie der Infrarotspektren der Triäthylphosphin-gold(I)-halogenide in Benzol (Kapitel 3.3.) und ein Vergleich der Elektronenspektren in Lösung und im Festkörper lassen kaum Zweifel an der Linearität der Chromophore mehr zu.

Die Raumtemperaturspektren in Aethanol, Acetonitril und Methylenchlorid sind von der Art des Alkylrestes am Phosphin praktisch unabhängig. In Acetonitril haben wir bei allen Komplexen, abgesehen von den üblichen kleinen Verschiebungen, dieselben Bandenlagen wie in Aethanol erhalten. Charge Transfer Banden zum Acetonitril sind somit nicht zu sehen.

Bei den gut löslichen Triäthyl- und Tri-isopropylphosphin-gold(I)-halogeniden kann weder durch Variation der Konzentration um mehr als zwei Zehnerpotenzen noch durch Temperaturveränderung der Acetonitril Lösung von -15 bis $+70^\circ\text{C}$ jemals eine Veränderung der Bandenlagen beobachtet werden. Dieses Verhalten schliesst jedoch das Vorliegen von mehrkernigen Brückenkomplexen $[\text{R}_3\text{PAuX}]_n$ wie z.B. $[\text{R}_3\text{PAuX}_2\text{AuPR}_3]$ noch nicht aus. Solche Oligomere wurden bei analogen Ag(I) -Komplexen in Benzol oder in Chloroform gefunden (Kapitel 5.2.). Daher haben wir das Molekulargewicht der Triäthylphosphin- und der Tri-isopropylphosphin-gold(I)-halogenide in Chloroform mittels Dampfdruck-Osmometrie bestimmt. Die Resultate stimmen bei den Triäthylphosphin-Komplexen mit Messungen in Benzol, 1,2 Dibromäthan und Tribrommethan von F.G.Mann et al. [21] überein und zeigen, dass bei den jeweiligen Messtemperaturen monomere Teilchen vorliegen. Dieser Befund wird durch Molgewichtsbestimmungen bei den Tricyclohexylphosphin - Komplexen von J.Bailey [22] und bei Tri-tert.-butylphosphin - Verbindungen von H.Schmidbaur [23] bestätigt.

Die Tieftemperaturspektren (77K) glasbildender Lösungen zeigen im Gegensatz zu den Aufnahmen bei Raumtemperatur je nach Raumerfüllung des Trialkylphosphins zum Teil komplizierte Spektren mit neuen Banden (Kapitel 5.2. , Fig. 18.). Mit sterisch anspruchsvollen Phosphinen lässt sich die Ausbildung von molekularen Assoziaten unterbinden und es sind auch in Tieftemperaturgläsern die Spektren der einfachen linearen Chromophore zu beobachten (Fig. 8.,9.).

3.3. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren einer Auswahl der untersuchten R_3PAuX -Komplexe wurden als Festkörper in Nujol und in Benzol im Bereich von 400 cm^{-1} bis 150 cm^{-1} gemessen. Die Daten sind zusammen mit einigen Beispielen aus der Literatur in Tab. 4 aufgeführt.

Tabelle 4 : Infrarotspektroskopische Daten einiger R_3PAuX - Komplexe

Ligand R_3P	Bandenmaxima der Gold-Halogen-Streckschwingungen [cm^{-1}]		
	R_3PAuCl	R_3PAuBr	R_3PAuI
$P(C_2H_5)_3$ in Benzol	331s, 325 ^a	221s	183s
Nujol	312s, 307 ^a	210s	162w
$P(Cy-C_6H_{11})_3$ in Nujol	332s, 324 ^a	232s	-
$P[C(CH_3)_3]$	325s, 317 ^a	220s	-
$P(CH_3)_3$ [20]	311s, 305 ^a	205s	164s
$P(C_6H_5)_3$ [24]	329s, 324 ^a	234	-

a) Schulter

In Benzol weisen die Komplexe mit Triäthylphosphin-Ligand jeweils nur eine intensive Bande auf, die einzig beim Chlorokomplex eine deutliche Schulter zeigt. Die Bandenmaxima verschieben sich vom Chloro- zum Bromo- und Iodokomplex nach kleineren Energien. Diese Verschiebung und die Lage der Au-C-Streckschwingung bei 570 cm^{-1} im $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AuCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Komplex [25] lassen die Banden in Tabelle 4 ohne Zweifel der Gold-Halogen-Streckschwingung zuordnen.

Die Schulter im Chlorokomplex ist auf den Isotopeneffekt zurückzuführen (natürliche Cl-Isotopenverteilung: $^{35}\text{Cl}(75,5\%)$, $^{37}\text{Cl}(24,5\%)$) und ist hier besonders deutlich zu sehen, da Gold nur ein stabiles Isotop (^{197}Au) hat und somit keine weitere Aufspaltung erfolgt.

3.4. Spektrophotometrische Daten

Die Spektren der R_3PAuX -Komplexe wurden bei Raumtemperatur in Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril, Äthanol, Dioxan, Tetrahydrofuran sowie - je nach Löslichkeit - in Cyclohexan aufgenommen. In glasbildenden Lösungsmitteln wurden ferner Spektren bei 77 K gemessen. Festkörperspektren wurden nach den unter 7.2. beschriebenen Methoden erhalten.

Als Vertreter nicht assoziierender PAuX -Chromophore sind in der Tabelle 5 die spektrophotometrischen Daten der Tri-*is*-propylphosphin- und -chlorid- und -bromid- aufgeführt. Entsprechende Tri-*tert*.-butylphosphin- und Tricyclohexylphosphin-Komplexe ergeben, abgesehen von kleinen Änderungen, analoge Daten. Die Figuren 8., 9. enthalten eine Auswahl der wichtigsten Spektren.

Die Elektronenspektren des $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$ -Komplexes stimmen mit den von Fenske [1] veröffentlichten Spektren des analogen Komplexes mit dem käfigartigen Phosphit $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CC}_2\text{H}_5$ überein.

Tabelle 5a : Spektrophotometrische Daten der einfachen linearen PAuX - Chromophore

Komplexe	Banden ^{a)}			
	1	2	3	4
	5	6		
(i-C ₃ H ₇) ₃ PAuCl in C ₂ H ₅ OH	42,7	44,1	46,7 ^{b)}	48,3 ^{b)}
	(2110)	(1900)	(3400)	(7500)
	51,2			
	(14000)			
	42,8	44,1	46,5 ^{b)}	49,0 ^{b)}
	(2100)	(1910)	(3070)	(7500)
	51,2			
	(14900)			
	42,7	44,1 ^{b)}		
(i-C ₃ H ₇) ₃ PAuBr in C ₂ H ₅ OH	42,6	44,5	48,1 ^{b)}	50,8
	(2640)	(2900)	(7400)	(15500)
	42,6	44,7	48,1 ^{b)}	50,5
	(2540)	(3200)	(8000)	(15800)
(i-C ₃ H ₇) ₃ PAuI in C ₂ H ₅ OH	39,1 ^{b)}	42,2	42,9 ^{b)}	46,5
	(800)	(4650)	(4100)	(13700)
	39,7	42,0	43,0 ^{b)}	46,9
	(1160)	(4990)	(4300)	(15200)
	49,5 ^{b)}	52,7		
	(17200)			

a) Bandenlage in kK (1000cm⁻¹), molarer Extinktionskoeffizient in Klammern, bei 77 K wurde die Volumenkontraktion gemäss Literaturdaten [5] berücksichtigt.

b) Schulter

Tabelle 5b : Spektrophotometrische Daten der einfachen linearen PAuX - Chromophore ; Halbwertbreiten und Oszillatorstärken ^{a)}

Komplexe	Bande	c/v	σ J	ϵ	δ	f.10 ³
(i-C ₃ H ₇) ₃ PAuCl in C ₂ H ₅ OH 77 K	1	232	43,0	3020	0,59	17
	2	226	44,2	1970 (+)	0,27	4,5
	3	216	46,2	3320	0,84	27
	4	204	49,0	7850	1,15	87
	5	194	51,6	18600	1,25	220
(i-C ₃ H ₇) ₃ PAuBr in C ₂ H ₅ OH 77 K	1	234	42,7	3070	0,55	16
	2	224	44,7	3870 (+)	0,66	23
	3	208	48,1	7130	b)	-
	4	199	50,3	20700	1,28	260
(i-C ₃ H ₇) ₃ PAuI in C ₂ H ₅ OH 77 K	1	253	39,5	850	0,77	6,3
	2	237	42,2	5900	0,61	35
	3	233	43,0	3890	b)	-
	4	214	46,7	21130	1,14	230
	5	210	47,6	17000	b)	-
	6	203	49,3	12440	-	-
	7	197	50,8	16600	b)	-
	8	191	52,4	25900	-	-

a) c/v=Wellenlänge in nm, σ =Bandenlage in kK (1000 cm⁻¹), ϵ =molarer Extinktionskoeffizient, δ =halbe Halbwertbreite in kK in Richtung kleinerer Wellenzahlen, bei (+) in Richtung grösserer Wellenzahlen gemäss [4], f=Oszillatorstärke (s. Seite 8) ; Volumenkontraktion gemäss [5] berücksichtigt.

b) Schulter

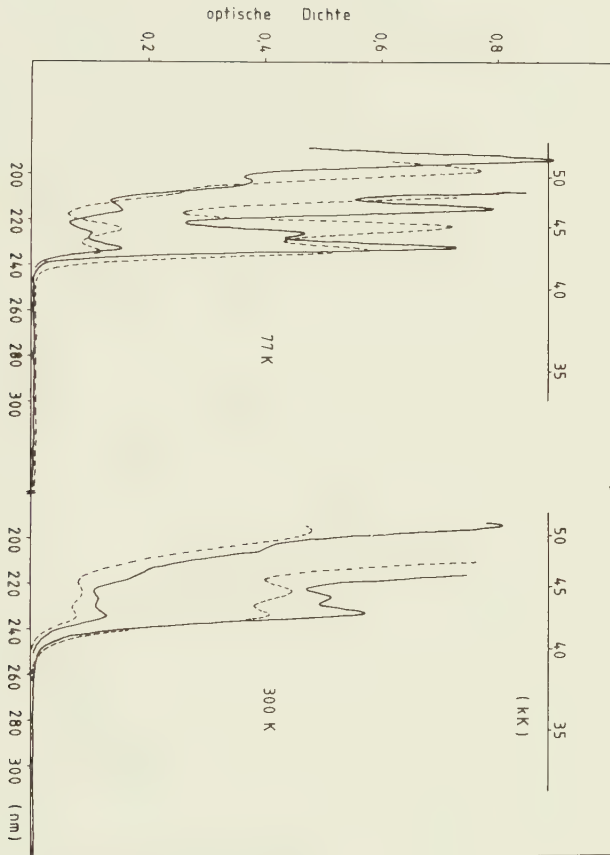


Fig. 8. Extinktionskurven : $(i-C_3H_7)_3PAuCl$, (—) $2,73 \cdot 10^{-3}M$ und $5,45 \cdot 10^{-4}M$ in C_2H_5OH ; $(i-C_3H_7)_3PAuBr$, (----) $1,55 \cdot 10^{-3}M$ und $3,11 \cdot 10^{-4}M$ in C_2H_5OH ; Schichtdicke 1 mm

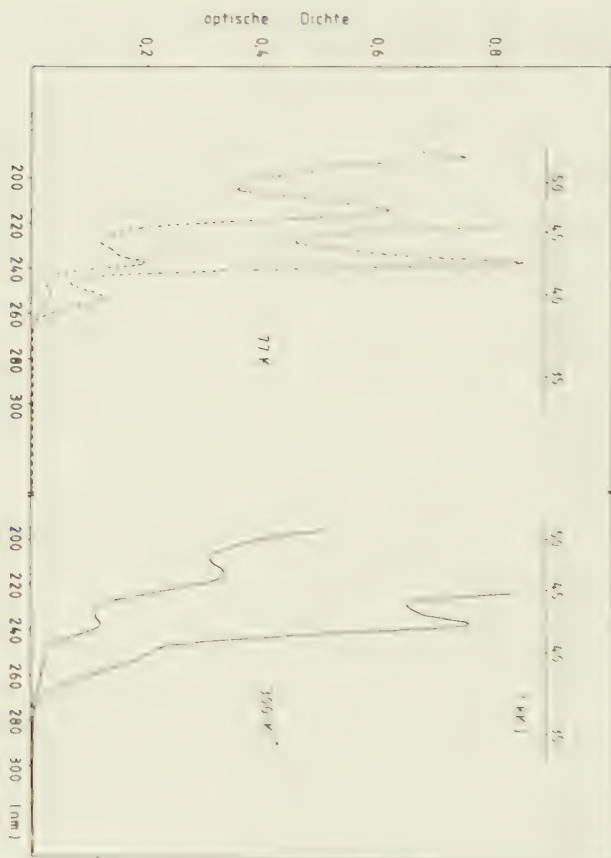


Fig. 9. Extinktionskurven : $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PAuI}$, (—) $1,51 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (----) $2,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Schichtdicke 1 mm

3.6. Molekularorbitaltheorie für verknüpfte lineare Gold(I)- Chromophore mit σ - und σ, π -Donorliganden

Ein allgemeines MO-Schema für die Komplexe der PAuL-Chromophore ist in Tabelle 6 aufgeführt. Das Koordinatensystem ist wie in den LAuL-Chromophoren gelegt (Fig. 5., s. Seite 16).

Als Basisfunktionen werden am Gold die vollbesetzten 5d-Orbitale sowie die leeren 6s- und 6p-Atomorbitale, am Halogenogen ein atomares Elektronenpaar und das leere 4s Orbital und bei den Halogeniden die p-AOs der Hauptquantenzahl n sowie das leere (n+1)s Orbital berücksichtigt.

Die Reihenfolge der energetisch tiefsten besetzten σ^+ -MOs entspricht derjenigen im PAuP-Chromophor, wobei hier das $1\sigma^+$ -MO vorwiegend Halogencharakter hat. In die energetische Nähe der 5d-Orbitale des Zentralions kommt in diesen Komplexen ein besetztes π -MO zu liegen, das im wesentlichen p-Halogencharakter aufweist. Es muss folglich - insbesondere beim Iodo- und eventuell auch beim Bromo- und Chlorokomplex - bei ähnlichen Uebergangsenergien 5d-Gold- und np-Halogen-Elektronenanregungen geben.

Die Aufspaltung der d-Orbitale wird einerseits durch Rückbindungseffekte und andererseits durch destabilisierende Einmischung der $\pi(pX)$ - in die $\pi(dAu)$ -Kombination bestimmt. Das Ausmass dieser beiden Effekte ist schwer abzuschätzen, was eine vertrauenswürdige Voraussage der 5d-Orbitalreihenfolge verunmöglicht; sie kann unter vereinfachenden Annahmen aus der Indizierung der Spektren bestimmt werden.

Die tiefsten unbesetzten Kombinationen sind $4\sigma^+(++)$ und $5\sigma^+(+-)$, welche je nach Halogenidligand einen variierenden Ligand-Charakter besitzen. Die energetische Aufspaltung dieser beiden MOs muss in den gemischten PAuX-Chromophoren kleiner sein als in den ungemischten LAuL⁺-Komplexen mit L als P-, N- oder C- σ -Donorliganden (Kap. 2.) oder als in

Tabelle 6 : Symmetrieeigenschaften der LCAO-MOs von PAuX-Chromophoren mit σ - und π -Donorliganden ($C_{\infty v}$)

Darstellung	Linearkombinationen	
$7\sigma^+$	$s(\text{Au}) - \sigma(\text{P}) + z(\text{X}) + z^2(\text{Au})$	unbesetzt
$6\sigma^+$	$z(\text{Au}) + \sigma(\text{P}) + z(\text{X})$	
3π	$x(\text{Au}) - x(\text{X})$	
	$y(\text{Au}) - y(\text{X})$	
$5\sigma^+$	$(n+1)s(\text{X}) - (n+1)s(\text{P})$	
$4\sigma^+$	$(n+1)s(\text{P}) + (n+1)s(\text{X})$	
1δ	$-(x^2 - y^2)(\text{Au}) + xy(\text{Au})$	besetzt
	$xy(\text{Au}) + x^2 - y^2(\text{Au})$	
$3\sigma^+$	$z^2(\text{Au}) - s(\text{Au}) + z(\text{X}) + \sigma(\text{P})$	
2π	$xz(\text{Au}) - x(\text{X})$	
	$yz(\text{Au}) - y(\text{X})$	
1π	$y(\text{X}) + yz(\text{Au})$	besetzt
	$x(\text{X}) + xz(\text{Au})$	
$2\sigma^+$	$\sigma(\text{P}) + z(\text{X}) - z(\text{Au})$	
$1\sigma^+$	$z(\text{X}) - \sigma(\text{P}) + s(\text{Au}) + z^2(\text{Au})$	

Abkürzungen : x,y,z stehen für die p-AOs am Gold und am Halogenid, (n+1)s ist das tiefste virtuelle s-Orbital des koordinierenden Ligandatoms, also 4s von P,Cl , 5s von Br, 6s von I; im Text wird die Kurzschreibweise $4\sigma^+ = \sigma^+(++)$ und $5\sigma^+ = \sigma^+(+-)$ benutzt.

den ungemischten XAuX^- -Verbindungen mit X^- als Halogenid- oder Cyanidligand (Kap. 4.). Näherungsweise ist also in den PAuX-Chromophoren eine geringere Differenz der Uebergangsenergien von inversen ETs zu $\sigma^+(++)$ - und zum $\sigma^+(+-)$ -Akzeptor-

orbital zu erwarten, was durch die Diskussion der Spektren bestätigt wird.

Das vorgeschlagene MO-Schema lässt in den Spektren ausser inversen ETs auch halogenidinterne Anregungen und Uebergänge mit einem gewissen $X \rightarrow P$ -Charakter erwarten. Wie anhand der Diskussion der Spektren ersichtlich ist, sind dagegen $5d \rightarrow 6p$ - Rydbergübergänge im Zentralion bei den PAuX-Chromophoren nicht unter 50 kK zu beobachten.

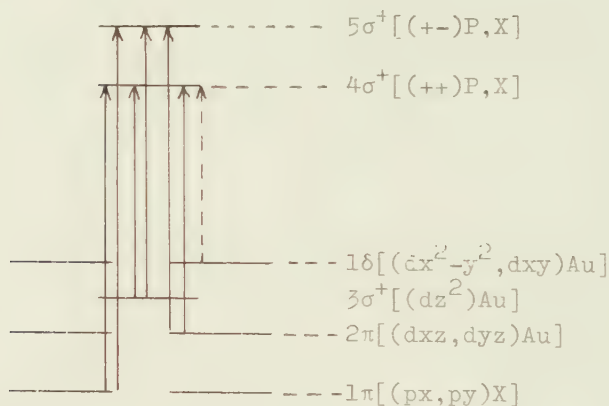
3.6. Diskussion der Elektronenspektren

3.6.1. Allgemeines

Die R_3PAuX -Komplexe mit der Mikrosymmetrie $C_{\infty v}$ haben einen spektroskopischen Grundterm $^1\Sigma^+$. Gegenüber gleichartig substituierten $LAuL^+$ -Komplexen ($D_{\infty h}$) fällt das Inversionszentrum weg, und es sind nur noch $\delta \rightarrow \sigma$ -Einelektronenanregungen symmetrieverboten. $\sigma^+, \pi(d[Au])$ -Elektronenübergänge zum tiefsten Akzeptororbital $4\sigma^+(++)$ sind zwar in $C_{\infty v}$ erlaubt, doch besitzt $\sigma^+(++)$ inhärent g-Charakter, und es sind keine intensiven Banden zu erwarten.

Zur Illustration der im folgenden besprochenen Uebergänge ist in Figur 10 ein qualitatives Energieniveaux-Schema abgebildet. Die Numerierung der MOs ist wie in Tabelle 6 gewählt. Die wichtigsten noch zu besprechenden erlaubten Elektronenanregungen sind in Fig. 10. durch ausgezogene Pfeile eingetragen. Die einzige verbotene Anregung ist durch einen gestrichelten Pfeil symbolisiert. Für die Diskussion werden die Banden so numeriert, wie sie in den gut aufgelösten Tieftemperaturspektren (Fig. 8., 9.; Tab. 5b) auftreten, wenn man von grösserer nach kleinerer Wellenlänge geht.

Fig. 10. : Energieniveaux-Schema für die PAuX - Chromophore
(Erklärungen im Text)



3.6.2. Untersuchte Komplexe

a) Der PAuCl - Chromophor zeigt sowohl in den Phosphin- als auch in den Phosphitverbindungen dasselbe typische Spektrum (Fig.8.), das grob gesehen einen Satz von intensiven Banden um 50 kK und davon etwa 4 bis 5 kK rotverschoben ein deutlich schwächeres Bandensystem erkennen lässt.

Das Spektrum besteht aus 5 Banden. 1,2,3 sind sicher d-Anregungen. Diese können jedoch nur teilweise wie beim PAuP indiziert werden : 1,2 sind Uebergänge von $\sigma^+(d)$ und $\pi(d)$ nach dem niedrigsten σ -Orbital [$4s(P) + 4s(Cl)$], das mehr bei P als bei Cl liegt. Die Reihenfolge dieser Uebergänge ist gegenüber PAuP invertiert, was sich auf eine Abnahme des Rückbindungseffektes zurückführen lässt. Der für eine d-Energiedifferenz oder gar $\pi(d)$ -Aufspaltung zu grosse Abstand von 2 bis 3 lässt für Bande 3 nur inverse ETs nach

dem zweiten Akzeptororbital im Ligandensystem $\sigma^+(d), \pi(d)$ $[4s(Cl) - 4s(P)]$ zu. Diese Kombination $\sigma^+(+-)$ ist mehr Halogen- als Phosphororbital und liegt tiefer als die $\sigma_g^+(+-)$ im PAuP.

Die Banden 4 und 5 von PAuCl kann man keinen d-Anregungen zuordnen - wie etwa Gold-internen $d \rightarrow p$ -Uebergängen -, wenn man die analogen Banden im PAuBr und PAuI (Fig. 8.,9.) vergleicht. Sie sind sicher Anregungen der π -Halogenelektronen nach denselben Ligandkombinationen $\sigma^+(++)$ und $\sigma^+(+-)$, die gerade bei den inversen ETs diskutiert wurden.

b) Der PAuBr - Chromophor besitzt in seinem Spektrum alle Uebergänge, die auch beim PAuCl gefunden wurden. Bei der Interpretation des Spektrums von PAuBr ist nun zu beachten, dass der Uebergang von $\pi(d) \rightarrow \sigma^+(++)$ - Bande 2 im PAuCl - hier gerade verdeckt ist. 1,3,4,5 vom PAuCl entsprechen 1,2,3,4 vom PAuBr. Es ist bemerkenswert, dass der erste ligandinterne Uebergang $\pi(X) \rightarrow \sigma^+(++)$ im Chlorokomplex intensiver ist als im Bromokomplex. Dies erklärt sich damit, dass $4s(Cl)$ mit $4s(P)$ stärker mischt als $5s(Br)$ mit $4s(P)$. Der Grund kann die kleinere Ueberlappung der virtuellen Orbitale im PAuBr sein, was auch die Intensitätsverhältnisse in den Spektren der $ClAuCl^-$ und $BrAuBr^-$ -Komplexe erklärt.

c) Der PAuI - Chromophor weist in seinem Spektrum dieselben Uebergänge auf, wie sie für PAuCl und PAuBr diskutiert wurden. Im Iodokomplex hat aber das tiefste Akzeptororbital hauptsächlich Halogen- und nicht wie im Chloro- und Bromokomplex Phosphor-Charakter. Es liegt nahe, diese Invertierung auf die energetische Lage der leeren $(n+1)s$ Atomorbitale der koordinierenden Ligandatome zurückzuführen. Dies wird durch die folgenden aus den Atomspektren der Elemente berechneten Valenzzustands-Ionisierungsenergien

bestätigt :

$$E [\text{Cl}; \text{I}; 3s^2 3p^4 4s^1; 4s^1] = -4,03 \text{ eV}$$

$$E [\text{Br}; \text{I}; 4s^2 4p^4 5s^1; 5s^1] = -3,79 \text{ eV}$$

$$E [\text{I}; \text{I}; 5s^2 5p^4 6s^1; 6s^1] = -4,89 \text{ eV}$$

$$E [\text{P}; \text{I}; 3s^2 3p^2 4s^1; 4s^1] = -4,15 \text{ eV}$$

Ein Beispiel zur Berechnung dieser Daten wird in Kapitel 6.3. gegeben.

Bande 1 entspricht also 2 vom PAuBr und 3 vom PAuCl, wenn man den Uebergang mit dem stärksten Au→X-Charakter sucht. Bei diesen Banden tritt im Iodokomplex keine Separierung nach $\sigma(d)$ und $\pi(d)$ auf. Die Uebergänge vom Typ Au→P bilden eine "Doppelbande" (2,3), die völlig derjenigen vom PAuCl (1,2) entspricht. Die Hauptbande 4 ist aufgrund der bisherigen Interpretation sicher dem $\pi(\text{I}) \rightarrow \sigma^+(++)$ - Uebergang zuzuordnen. Im Unterschied zu den entsprechenden Anregungen im Chloro(4)- und Bromokomplex(3) liegt hier ein beinahe reiner halogeninterner Uebergang vom Typ 5p→6s im Iodid vor.

Die nächste Schulter (5) ist möglicherweise eine $\pi(\text{I}) \rightarrow \sigma^+(+-)$ - Anregung mit I→P - Charakter. Wie aus den Oszillatorstärken (Tab. 5b) von 4,5 im Chloro-, 3,4 im Bromo- und 4,5 im Iodokomplex ersichtlich ist, "wechseln" die beiden ligandinternen Uebergänge ihre Intensitäten, was die vorgeschlagene Interpretation unterstützt.

Oberhalb 50 kK sind im Iodokomplex noch drei weitere Banden zu beobachten. In diesem Bereich ist das Vergleichsmaterial gering; dennoch kann - versuchsweise - eine plausible Indizierung erfolgen. 6,7 sind etwa gleich intensiv und sehr scharf. Es ist nicht unbegründbar, sie deshalb als inverse ETs $\pi, \sigma^+(d\text{Au}) \rightarrow \pi(d\text{I}), \sigma^+(d\text{I})$ aufzufassen. In diese - vorwiegend 5d-Iodidligand - Akzeptororbitale könnten aus Symmetriegründen auch 3d-Orbitale vom Phosphor einmischen, wobei aber dieser Effekt aufgrund des energetischen Abstandes von 5d(I) (VSIE=-4,23 eV)

und $3d(P)$ (VSIE = -2,90 eV) eher klein sein wird. Dass nur zwei Banden auftreten, wäre plausibel, denn der π, σ -Abstand im d^{10} -System von Au ist ja winzig. Der Bandenabstand 6-7 wäre dann repräsentativ für den π - σ -Abstand der d-Orbitale im Iodidliganden, 8 könnte konsequent als $\pi p(I) \rightarrow \pi d(I)$ indiziert werden.

Die PAuX-Spektren geben keinen Anlass zur Annahme von Au(I)-internen Anregungen. Letzteres insbesondere aufgrund des Chromophors PAuI, bei welchem die Indizierung von Rydberg-Übergängen im Iodidliganden bei höherer Energie als im Gold(I)-Zentralion, unmöglich ist. Analoge Phosphin- und Phosphitkomplexe haben identische Spektren; das Akzeptor-orbital am P ist also von der chemischen Bindung weitgehend unabhängig.

3.7. Zur Elektronenstruktur

Unter vereinfachenden Bedingungen können aus der vorgeschlagenen Indizierung der Spektren Aussagen über die relativen Energien der $d(Au)$ - und der $\pi(X)$ -Elektronen sowie über die Aufspaltung der σ^{++}, σ^{+-} -Akzeptororbitale gemacht werden. Die Resultate der Interpretation sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

- In allen PAuX-Komplexen bleibt einschliesslich PAuI die Reihenfolge $d(Au) > d(X)$ erhalten.

- Die Aufspaltung der $d(Au)$ -Orbitale ist klein; d-Elektronen sind vorwiegend Rumpfelektronen. Dies wird bei analogen Verbindungen durch ^{197}Au -Mössbauer Untersuchungen [13,14] und ^{35}Cl -Kernquadrupolresonanz-Messungen [25] bestätigt. Aus Tabelle 7 folgt bei Vergleich der relativen Termenergien für die beiden ersten angeregten Zustände - da die Elektronenwechselwirkungs-Differenzen vernachlässigbar sind - eine σ - π -Aufspaltung von 1,2 kK im Chloro- und von 2 kK im Bromokomplex. Im Iodokomplex sind σ, π -inverse ETs nicht aufgespalten.

Tabelle 7 : Termenergien der PAuX - Chromophore der
Mikrosymmetrie $C_{\infty v}$ ^{a)}

Terme	Konfiguration	PAuCl		PAuBr	
		Banden- nummer	Term- energie	Banden- nummer	Term- energie
G.T. $^1\Sigma^+$	$[\sigma^+]^2[\pi]^4[\delta]^4$				
$^1\Sigma^+$	$[\sigma^+]^1[\sigma^+(++)]^1$	1	43,0	1	42,7
$^1\Pi$	$[\pi]^3[\sigma^+(++)]^1$	2	44,2	2	44,7
$^1\Sigma^+$	$[\sigma^+][\sigma^+(+-)]^1$	3	46,4	2	44,7
$^1\Pi$	$[\pi]^3[\sigma^+(+-)]^1$	3	46,4	2	44,7
$^1\Pi$	$[\pi(X)]^3[\sigma^+(++)]^1$	4	49,0	3	48,1
$^1\Pi$	$[\pi(X)]^3[\sigma^+(+-)]^1$	5	51,5	4	50,3

		PAuI	
		Banden- nummer	Term- energie
$^1\Sigma^+$	$[\sigma^+]^1[\sigma^+(++)]^1$	1	39,5
$^1\Pi$	$[\pi]^3[\sigma^+(++)]^1$	1	39,5
$^1\Sigma^+$	$[\sigma^+][\sigma^+(+-)]^1$	2	42,2
$^1\Pi$	$[\pi]^3[\sigma^+(+-)]^1$	3	43,0
$^1\Pi$	$[\pi(X)]^3[\sigma^+(++)]^1$	4	46,7
$^1\Pi$	$[\pi(X)]^3[\sigma^+(+-)]^1$	5	47,6

a) Energien in kK; Daten aus Tieftemperaturspektren Tab. 5b;
Numerierung der Banden wie in Tab. 5b; in der Konfiguration
wurden jeweils die besetzten Orbitale weggelassen und nur
Terme für spinerlaubte Anregungen berücksichtigt.

- Die Aufspaltung der $\sigma^+(++)$, $\sigma^+(+-)$ -Akzeptororbitale lässt sich näherungsweise aus den Uebergangsenergien der inversen ETs erhalten. In den PAuX-Komplexen liegen die Aufspaltungsenergien zwischen 2 und 3,5 kK und sind somit deutlich kleiner als bei den ungemischten LAuL- und XAuX-Chromophoren (Kap. 2., 4.).

4. Einfache lineare Gold(I) - Komplexe mit Halogenid- und Cyanidliganden

4.1. Einleitung

Die dreiatomigen anionischen Dihalogenoaurat(I)-Komplexe ClAuCl^- , BrAuBr^- und IAuI^- stellen vom Bautyp her gesehen die einfachsten der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle dar. Gerade bei diesen einfachen Komplexen ist aber die Indizierung der Banden ohne die oben erwähnten Erkenntnisse schwierig. Erstens haben Gold(I)-Komplexe mit Halogenidliganden im untersuchten Messbereich bis 200 nm im Vergleich zu den bisher besprochenen Komplexen die meisten anregbaren Elektronen, so dass zahlreiche Uebergänge berücksichtigt werden müssen. Zweitens zeigen die Spektren dieser Chromophore selbst bei tiefer Temperatur eine nur mässige Auflösung, was das Erkennen einzelner Uebergänge erschwert.

Das Zusammenfallen mehrerer angeregter Zustände in einer Bande wird aus dem MCD-Spektrum des besonders gut löslichen $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{AuBr}_2]$ klar ersichtlich (Kap. 4.4.).

Aus den dargelegten Gründen kann eine vertrauenswürdige Interpretation der Spektren von Dihalogenoaurat(I)-Komplexen nur aufgrund weiterer experimenteller Hinweise erfolgen. Diese werden - nebst der MCD-Messung - vor allem aus den bisher besprochenen PAuP- und PAuX-Chromophoren erhalten.

Die in Kapitel 4.6.2. vorgeschlagene Indizierung der Dihalogenoaurat(I)-Spektren gestattet es ferner, im Zusammenhang mit den anderen bisher (Kap. 2.,3.) besprochenen Gold(I)-Chromophoren eine konsistente Interpretation der ungewöhnlich gut aufgelösten Spektren des Dicyanoaurat(I)-Ions vorzunehmen.

4.2. Struktur und chemisches Verhalten der Komplexe in Lösung

4.2.1. Dihalogenoaurat(I)-Komplexe

Die lineare Struktur der anionischen Komplexe AuCl_2^- , AuBr_2^- und AuI_2^- wird durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt. Für die beiden ersten Verbindungen wird im Festkörper bei mehreren Gold(III)-Gold(I)-mixed-valence - Verbindungen durch röntgenographische Untersuchungen eine lineare Koordination von Gold(I) gefunden [26]. Zudem können Infrarot- und Ramanspektren [27],[28] mit Annahme von $D_{\infty h}$ -Symmetrie interpretiert werden und aus ^{35}Cl -Kernquadrupolresonanz-Messungen an ClAuCl^- [25],[28] zeigt sich, dass am Gold äquivalente Liganden gebunden sind. Aus der vorliegenden Untersuchung der Absorptionsspektren in Lösung folgt ferner, dass stets einfache nicht assoziierte XAuX^- -Chromophore vorliegen.

Verbindungen der Stöchiometrie $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{AuX}_2]$, wobei für X Chlorid, Bromid oder Iodid stehen kann, sind feuchtigkeitsempfindlich. Zur Vermeidung von Disproportionierungsreaktionen unter Bildung von Gold(0) und Gold(III)-Verbindungen muss deshalb sowohl bei der Darstellung als auch bei der Vorbereitung der Lösungen für die Aufnahme der Spektren unter Stickstoff in getrockneten Lösungsmitteln gearbeitet werden.

Die Dihalogenoaurat(I)-Komplexe lösen sich in ihren Tetra-butylammoniumsalzen gut in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril sowie für spektroskopische Messungen genügend

in Aethanol und Methanol.

Die Spektren des stabilen $[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$ -Komplexes in Methylenchlorid und Chloroform zeigen weder bei Konzentrationsänderungen über mehr als drei Zehnerpotenzen noch bei Zusatz von LiBr oder $[(n-C_4H_9)_4N]Br$ noch bei verschiedenen Aufnahmetemperaturen von $0-54^{\circ}C$ jemals fremde Absorptionen. Auch beim Abkühlen von alkoholischen Lösungen auf 77 K sowie bei der Aufnahme von Kristallfilmen wurden dieselben Spektren erhalten.

Ein Vergleich der gemessenen Spektren zeigt, dass ungestörte Chromophore vorliegen. Diese Feststellung wird durch Leitfähigkeitsmessungen in Methanol von Braunstein [27] und für den Bromokomplex durch unsere Messung in Methylenchlorid gestützt. Die Resultate lassen nur den Schluss zu, dass 1:1 Elektrolyte vorliegen.

Die Aufnahme gesicherter Spektren des $IAuI^-$ -Chromophors ist nicht unproblematisch, wie im folgenden dargelegt werden soll. Aus spektroskopischen Untersuchungen zahlreicher Iodokomplexe ist bekannt [29], dass ihre Spektren durch die ausgeprägte Tendenz des Iodids zur spontanen oder photochemisch induzierten Oxidation unter Bildung geringer Mengen von dunkelbraunem I_3^- verfälscht werden können. Der Iodokomplex wurde deshalb unter Lichtausschluss hergestellt und die frische Lösung sofort vermessen. Dennoch sind bei allen Lösungsspektren und auch bei den Aufnahmen der Festkörperfilme auf Quarzplatten zwei schwache Banden [in Metylenchlorid bei 27,8 kK ($\epsilon=64$) und bei 34,3 kK ($\epsilon=150$)] zu erkennen, die aus Konsistenzgründen nicht zum $IAuI^-$ -Chromophor gehören können.

Die Vermutung liegt nahe, dass diese zusätzlichen Absorptionen im $IAuI^-$ -Spektrum von in Spuren vorhandenem I_3^- stammen könnten, was durch einen Vergleich der Spektren von I_2 , I_3^- und $IAuI^-$ in Methylenchlorid bestätigt wird. I_3^- ist in neuerer Zeit eingehend untersucht worden [30], [31] und zeigt in Methylenchlorid im UV-Bereich zwei intensive Absorptionsbanden bei 34,0 kK ($\epsilon=43320$) und bei

27,7 kK ($\epsilon=25250$) [30] und im sichtbaren Bereich zwei weitere, wesentlich schwächere Absorptionen. Mit Hilfe dieser Extinktionswerte lässt sich berechnen, dass in frischen Methylenchlorid-Lösungen von $[(n-C_4H_9)_4N][AuI_2]$ höchstens 0,30% I_3^- als Verunreinigung enthalten ist, wodurch das bei höherer Energie liegende Bandensystem des $IAuI^-$ -Chromophors aber nicht verfälscht werden kann.

4.2.2. Dicyanoaurat(I)-Ion

Die Struktur von $[NCAuCN]^-$ ist zweifellos linear, was durch die Röntgenstrukturanalyse [32] und durch die Infrarot- und Ramanspektren [33],[34] belegt werden kann.

Der Dicyanoaurat(I)-Komplex ist in Wasser stabil und wird in keinem der untersuchten organischen Lösungsmittel zer-
setzt. Wie bei den Dihalogenoaurat(I)-Komplexen wurden auch hier in den Lösungsspektren bei unterschiedlichsten Konzentrationen weder beim Kalium- noch beim Tetrabutyl-
ammonium-Salz jemals Hinweise auf Assoziate gefunden.

4.3. Spektrophotometrische Daten

Die Verbindungen der Stöchiometrie $[(n-C_4H_9)_4N][AuX_2]$ mit $X = Cl^-$, Br^- , I^- wurden in wasserfreiem Chloroform, Methylenchlorid, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Aethanol bei Raumtemperatur sowie im glasbildenden Gemisch Aethanol-Methanol (5:1) bei 77 K gemessen. Für einen bestimmten Chromophor wurden in diesen Lösungsmitteln übereinstimmende Daten gefunden; "charge-transfer"-Banden zu Acetonitril sind nicht zu beobachten. Die Figuren 11 und 12 enthalten die wichtigsten Spektren der Dihalogenaurat(I)-Komplexe. Die spektroskopischen Daten sind in der Tabelle 8 zusammengestellt und stimmen - mit Ausnahme der ersten beiden Banden im $IAuI^-$ - mit den erst kürzlich veröffentlichten Messergebnissen derselben Verbindungen von M.Koutek und W.R.Mason [35] überein.

Die Komplexe $K[NCAuCN]$ und $[(n-C_4H_9)_4N][NCAuCN]$ wurden für die Absorptionsspektren in Wasser, Acetonitril, Methylenchlorid und in Alkoholen gelöst. Die spektroskopischen Daten sind in der Tabelle 8 zu finden, das Spektrum wird in Figur 13 gezeigt.

Tabelle 8a : Spektrophotometrische Daten der einfachen linearen Gold(I)-Komplexe mit Halogenid- und Cyanidliganden

Komplexe	Banden a)			
	1	2	3	4
	5	6	7	
$[(n-C_4H_9)_4N][AuCl_2]$ in CH_2Cl_2	40,4 (270) [f= 0,005]			
in C_2H_5OH - CH_3OH (5:1) 77 K	41,0 (290)	49,0 (7380)		
$[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$ in CH_2Cl_2	38,9 (190) [f= 0,003]			
in C_2H_5OH - CH_3OH (5:1) 77 K	39,2 (190)	46,1 ^{b)} (2220)	47,9 (9270)	51,2 (8930)
im Festkörper	39,2			
$[(n-C_4H_9)_4N][AuI_2]$ in CH_2Cl_2	[37,8] -	40,3 ^{b)} (4620)	42,7 ^{b)} (10000)	
in C_2H_5OH - CH_3OH (5:1) 77 K	[40,0] - 49,3 (22000)	41,3 ^{b)} (2900)	44,1 (9000)	46,4 (23600)
$K[Au(CN)_2]$ in H_2O	41,8 (3400)	43,5 (3840)	44,4 ^{b)} (2400)	47,4 (10170)
		49,0 (13100)	50,8 (11000)	51,7 ^{b)} (9280)
	[f= 0,090]			

a) wie in Tabelle 5a s.Seite 37

b) Schulter

Tabelle 8b : Spektrophotometrische Daten der einfachen linearen Gold(I)-Komplexe mit Halogenid- und Cyanidliganden ; Halbwertbreiten und Oszillatorstärken ^{a)}

Komplexe	Bande	c/v	σ	ϵ	δ	f.10 ³
[(n-C ₄ H ₉) ₄ N][AuCl ₂]						
in CH ₃ CN 300 K	1	247	40,5	235	2,03	4,5
	2	209	47,9	6700	1,23	80
	3	196	51,1	6000	b)	-
[(n-C ₄ H ₉) ₄ N][AuBr ₂]						
in CH ₃ CN 300 K	1	257	38,9	140	2,08	3,0
	2	222	45,5	2000	b)	-
	3	212	47,2	8800	1,30	100
	4	201	49,8	9500	-	-
	5	190	52,6	12500	-	-
[(n-C ₄ H ₉) ₄ N][AuI ₂]						
in CH ₃ CN 300 K	1	264	37,9	540	b)	-
	2	246	40,7	4760	b)	-
	3	232	43,1	9520	1,08	100
	4	217	46,1	19200	1,70	300
	5	204	49,0	21100	b)	-
[(n-C ₄ H ₉) ₄ N][Au(CN) ₂]						
in C ₂ H ₅ OH 77 K	1	238	42,0	5550	0,33	18
	2	232	43,1	4380	0,37	15
	3	230	43,5	3800	b)	-
	4	226	44,2	2860	(+)0,44	11
	5	222	45,5	1030	-	-
	6	218	45,9	1970	0,44	8
	7	210	47,6	15000	0,42	62
	8	205	48,8	23600	0,26	90
	9	198	50,5	13500	-	-
	10	197	50,8	-	-	-

a), b) wie in Tab. 5b, s. Seite 38

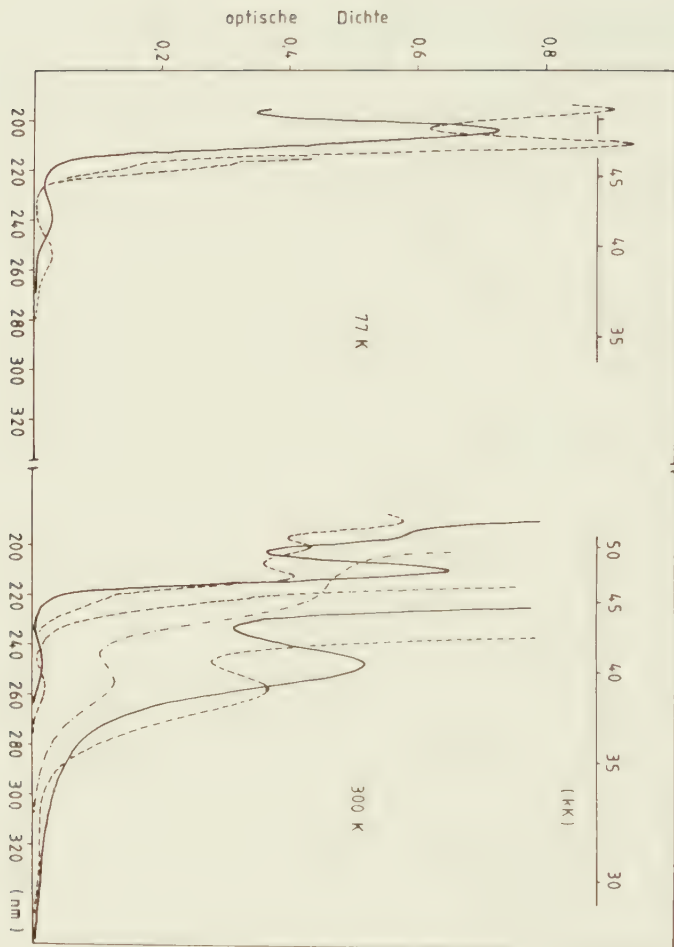


Fig. 11. Extinktionskurven : $[(n-C_4H_9)_4N][AuCl_2]$, (—) $1,96 \cdot 10^{-2} M$ in CH_2Cl_2 , $8,94 \cdot 10^{-4} M$ in CH_3CN bei 300 K, $8,54 \cdot 10^{-4} M$ in $C_2H_5OH-CH_3OH$ (5:1) bei 77 K; $[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$, (---) $2,20 \cdot 10^{-2} M$ in CH_2Cl_2 , $4,67 \cdot 10^{-4} M$ in CH_3CN bei 300 K, $8,60 \cdot 10^{-4} M$ in $C_2H_5OH-CH_3OH$ (5:1) bei 77 K; Schichtdicke 1 mm; $[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$, (-·-·-) Kristallschicht zwischen Quarzplatten

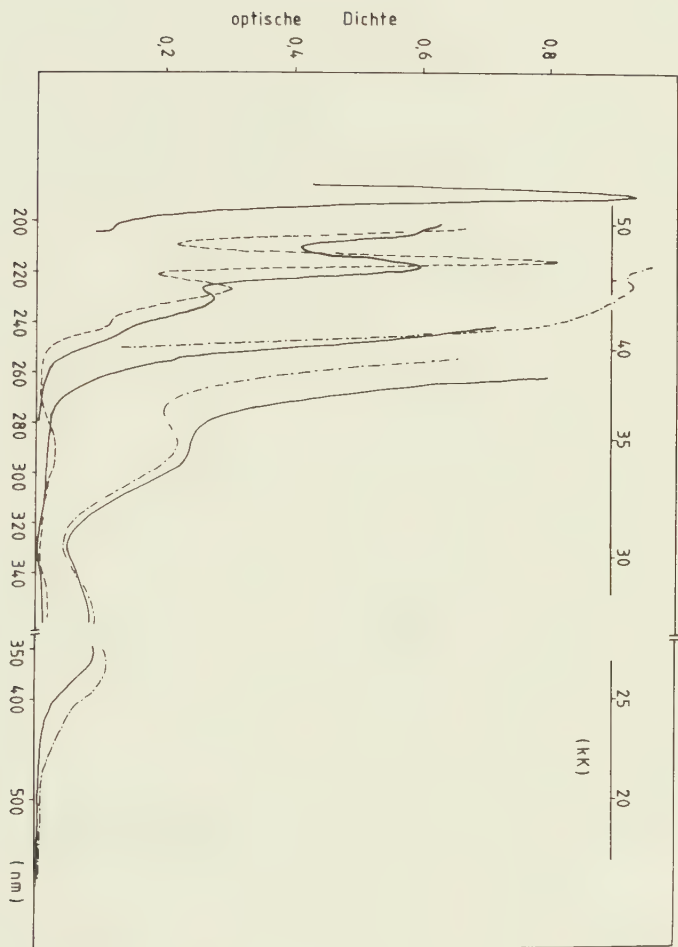


Fig. 12. Extinktionskurven : $[(n-C_4H_9)_4N][AuI_2]$, (—) $1,47 \cdot 10^{-3} M$ in 1 cm und 1 mm Schichtdicke, $2,95 \cdot 10^{-4} M$ in CH_3CN 1 mm Schichtdicke; (----) $2,99 \cdot 10^{-4} M$ in $C_2H_5OH-CH_3OH$ (5:1) bei 77 K bei 1 mm Schichtdicke; (· · · · ·) Kristallschicht zwischen Quarzplatten

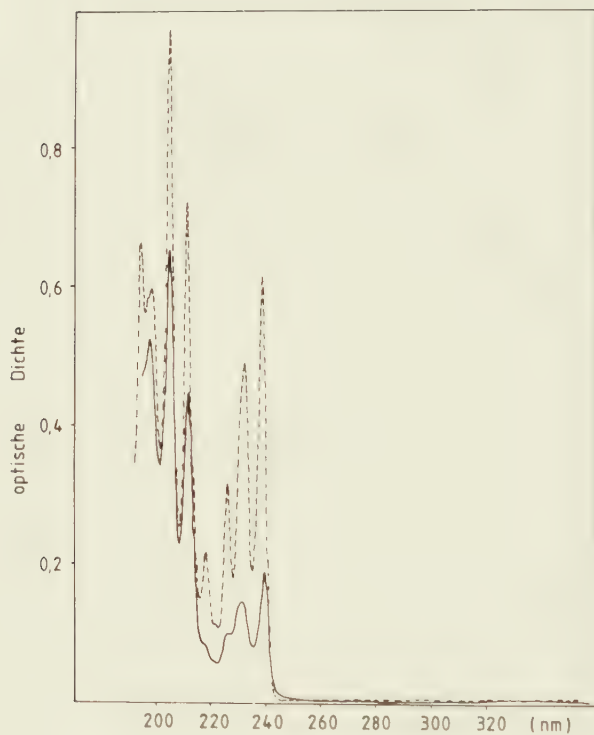


Fig. 13. Extinktionskurven : $[(n-C_4H_9)_4N][NCAuCN]$, (—) $4,74 \cdot 10^{-4} M$ in H_2O bei 300 K; (----) $9,33 \cdot 10^{-4} M$ und $3,10 \cdot 10^{-4} M$ in C_2H_5OH bei 77 K; Schichtdicke 1 mm

4.4. MCD-Spektrum von $[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$

Magnetische-Zirkular-Dichroismus (MCD)- Messungen können Aufschluss über die Entartung von angeregten Zuständen geben. Vor etwa 15 Jahren war es mit Hilfe dieser Methode erstmals möglich zu erkennen, dass sowohl bei $Fe(CN)_6^{3-}$ [36a] als auch bei $IrCl_6^{3-}$ [36b] die Uebergangsenergie des $2t_{1u}$ (π o)-ETs geringer ist als diejenige des $1t_{2u}$ (π)-ETs, was von besonderer Bedeutung für die Interpretation der normalen ETs ist. Seither ist der Faraday-Effekt zur genaueren Untersuchung der Absorptionsspektren bei vielen Uebergangsmetallkomplexen verwendet worden [36c].

Bei der Indizierung der AuX_2 -Absorptionsspektren ist es von besonderem Interesse, zusätzliche Information über die erste schwache Bande mit grosser Halbwertbreite (3,2 bis 4,4 kK) zu erhalten. Aus Löslichkeitsgründen kam für die MCD-Untersuchung der ersten Bande nur der $[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$ -Komplex in Frage. Das experimentelle Resultat ist in Figur 14 wiedergegeben. $[\theta]_M$ ist die molare Elliptizität (wie bei der natürlichen optischen Aktivität in Grad Deziliter Dezimeter⁻¹ Mol⁻¹) pro Gauss in Richtung des Lichtstrahls. ϵ ist der molare Extinktionskoeffizient und ν die Wellenlänge in kK. Die MCD-Daten $[\nu(kK)([\theta]_M)]$ lauten für die Bande 1 bei 39,2 kK :

$$37,0 (+0,046) / 38,9 (0) / 40,8 (-0,068) .$$

Zwar sieht die Form der MCD-Kurve wie ein negativer A-Term aus, jedoch weisen typische A-Terme üblicherweise 10 bis 20 Mal grössere $[\theta]_M$ -Werte auf, was zusammen mit der Temperaturunabhängigkeit des Effektes auf eine Ueberlagerung von schwachen B-Termen hinweist. Dieser Befund ist mit der Koinzidenz der beiden verbotenen inversen ETs des Typs $\pi_g, \sigma_g^+(d) \rightarrow \sigma_g^+(++)$ zu einer Bande vereinbar.

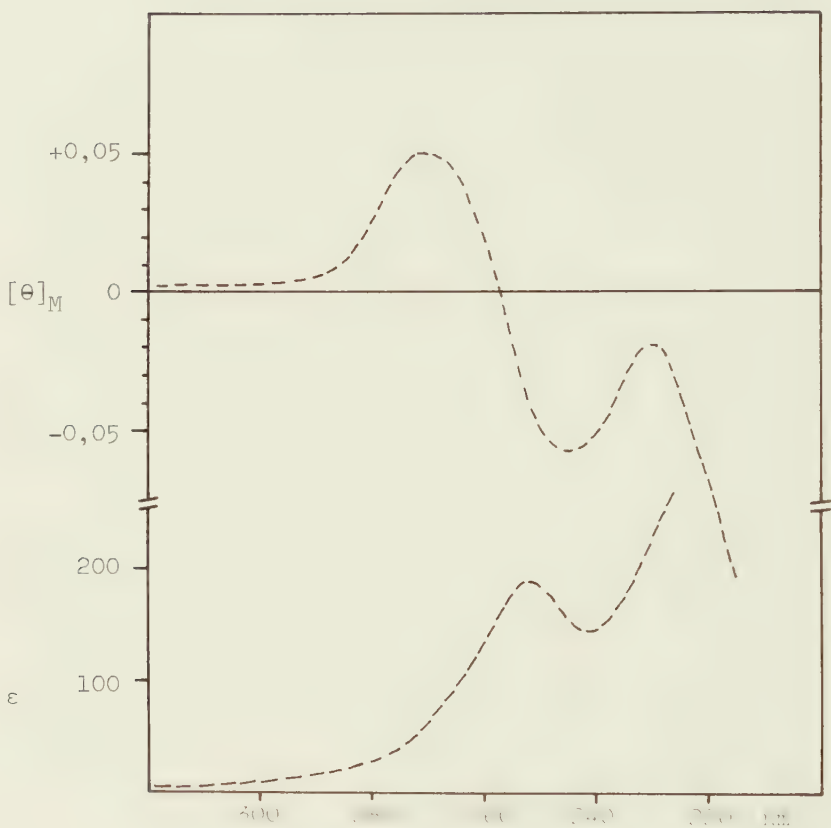


Fig. 14. : MCD- und UV-Spektrum von $[(n-C_4H_9)_4N][AuBr_2]$ in C_2H_5OH ; Messung bei 20 kG

$$[\theta]_M = 5500 \cdot \Delta A \cdot (d \cdot c \cdot H)^{-1}$$

ΔA = differentielle Extinktion

d = Schichtdicke in cm, c = molare Konzentration

H = Magnetfeldstärke in Gauss

4.5. Molekülorbitaltheorie für lineare Gold(I) - Chromophore mit σ, π - Donorliganden

Als Grundlage für die Interpretation der Elektronenspektren der Dihalogenoaurat(I)-Komplexe ist in der Tabelle 9 ein allgemeines MO-Schema wiedergegeben. Das Koordinatensystem wurde wie in Fig. 5. s.Seite 16 gewählt.

Als Basisfunktionen werden am Gold die besetzten 5d, die leeren 6s, 6p und an den Halogenidliganden die drei orthogonalen np-Orbitale, das s-Orbital derselben Hauptquantenzahl n sowie das virtuelle (n+1)s-Orbital berücksichtigt.

Als Donatororbitale für die ersten Elektronenanregungen kommen neben den d-Orbitalen des Goldes auch die $1\pi_u$ - und $1\pi_g$ -MOs mit vorwiegend Ligandcharakter in Frage. Diese vorwiegend Halogenidkombinationen rücken energetisch vom Chloro- zum Bromo- und zum Iodokomplex näher an die d-Orbitale des Goldes heran und könnten im letzteren sogar über den d-Orbitalen liegen. Wie die Interpretation der Spektren zeigt, wird auch im Iodokomplex die Reihenfolge $\pi(X) < d(\text{Au})$ beibehalten.

Der energetische Abstand der $1\pi_g(X)$ - und $1\pi_u(X)$ -Kombinationen ist zweifellos klein ; ihre Reihenfolge hängt von geringen Unterschieden in der MLWW und LLWW ab und lässt sich aufgrund qualitativer Argumente nicht eindeutig bestimmen. Deshalb sind in diesem Zusammenhang die Photoelektronenspektren des zum ClAuCl^- isostrukturellen und isoelektronischen ClHgCl von besonderem Interesse. Aufgrund der Bandenintensitäten und Bandenformen (nichtbindender Charakter des "ionisierten Orbitals" äussert sich im PES-Spektrum in scharfen Linien) und durch Vergleich mit anderen dreiatomigen Molekülen kann im HgCl_2 folgende Reihenfolge gefunden werden [37] :

$$\pi_g^{-1}(\text{Cl}), \pi_u^{-1}(\text{Cl}), \sigma_u^{-1}(\text{HgCl}), \sigma_g^{-1}(\text{HgCl}) ;$$

geordnet nach zunehmendem Ionisierungspotential. Mit Hilfe

des "Theorems" von T.Koopmans [38] folgt daraus die Orbitalenergiereihenfolge $\pi_g(Cl) > \pi_u(Cl)$, welche sich für die Dihalogenoaurat(I)-Komplexe aus der Indizierung ihrer Spektren (Kap. 4.6.) ebenfalls ergibt.

Tabelle 9 : Symmetrieeigenschaften der LCAO-MOs von $XAuX$ -Chromophoren mit σ, π -Donorliganden ($D_{\infty h}$)

Darstellung	Linearkombinationen	
$5\sigma_g^+$	$s(Au) + z^2(Au) - s(X_1) - s(X_2) + z(X_1) - z(X_2)$	unbesetzt
$4\sigma_u^+$	$-z(Au) - z(X_1) - z(X_2) + s(X_1) - s(X_2)$	
$2\pi_u$	$-y(Au) + y(X_1) + y(X_2)$	
$3\sigma_u^+$	$-x(Au) + x(X_1) + x(X_2)$	
$4\sigma_g^+$	$(n+1)s(X_1) - (n+1)s(X_2)$	
	$(n+1)s(X_1) + (n+1)s(X_2)$	
$3\sigma_g^+$	$z^2(Au) - s(Au) + z(X_1) - z(X_2) - s(X_1) - s(X_2)$	
$2\pi_g$	$-xz(Au) + x(X_1) - x(X_2) + yz(Au) - y(X_1) + y(X_2)$	
$1\delta_g$	$yz(Au) - y(X_1) + y(X_2) + xz(Au) - x(X_1) + x(X_2)$	
	$xy(Au) + x^2 - y^2(Au)$	
	$-(x^2 - y^2)(Au) + xy(Au)$	
$1\pi_u$	$-y(X_1) + y(X_2) - yz(Au) - x(X_1) + x(X_2) - xz(Au)$	
$1\pi_g$	$-x(X_1) - x(X_2) - yz(Au) + y(X_1) - y(X_2) - yz(Au)$	
$2\sigma_u^+$	$x(X_1) + x(X_2) - s(X_1) - s(X_2) + z(Au) - y(Au)$	
$2\sigma_g^+$	$y(X_1) + y(X_2) - x(X_1) - x(X_2) + y(Au) - x(Au)$	
$1\sigma_u^+$	$z(X_1) + z(X_2) - z(Au) + s(X_1) - s(X_2)$	
$1\sigma_g^+$	$-z(X_1) + z(X_2) + s(Au) + z(Au) - s(X_1) - s(X_2)$	
$1\sigma_u^+$	$s(X_1) - s(X_2) - z(Au) + z(X_1) + z(X_2)$	
$1\sigma_g^+$	$s(X_1) + s(X_2) + z(Au) + z(X_1) - z(X_2) + z^2(Au)$	

Abkürzungen : x, y, z stehen für die p-Orbitale, $(n+1)s$ ist das tiefste leere s-Orbital des Haaolgenid-Liganden, im Text wird die Kurzschreibweise $4\sigma_g^+ = \sigma_g^{++}$ und $3\sigma_u^+ = \sigma_u^{+-}$ benutzt.

Akzeptororbitale für elektronische Anregungen sind, wie bei den PAuP- und PAuX-Chromophoren, die beiden tiefsten MOs $\sigma_g^+(++)$, $\sigma_u^+(+-)$ und möglicherweise das $2\pi_u(6p_x, p_y)$ -MO. Die beiden σ -Kombinationen werden vorwiegend aus den $(n+1)s$ AOs der Halogenidliganden aufgebaut.

Für die Interpretation der Spektren von Dicyanoaurat(I) muss im MO-Schema zusätzlich das energetisch tiefste $\pi_u(\text{CN})$ -Akzeptororbital berücksichtigt werden. Ein Energieniveaux-Schema ist für NCAuCN^- mit den aus der EHMO-Rechnung ermittelten Daten in Fig. 21a. (Kap. 6.) abgebildet.

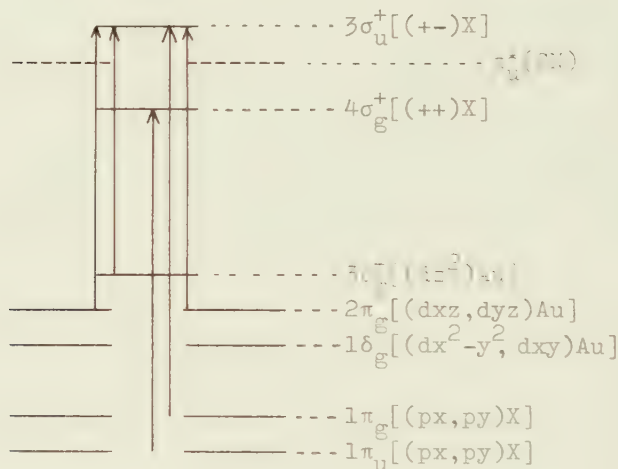
4.6. Diskussion der Elektronenspektren

4.6.1. Allgemeines

Die Komplexe XAuX^- mit $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ und der Komplex NCAuCN^- enthalten Chromophore der Mikrosymmetrie $D_{\infty h}$. Vom spektroskopischen Grundterm $^1\Sigma_g^+$ sind in dieser Gruppe nur Uebergänge mit den angeregten Zuständen $^1\Sigma_u^+$ (z-polarisiert) und $^1\Pi_u$ (xy-polarisiert) symmetrie- und spinerlaubt.

Figur 15 enthält nur die für die Diskussion der Dihalogenoaurat(I)-Komplexe benötigten Energieniveaux. Zur Besprechung des Spektrums von $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ wird zusätzlich das tiefste $\pi_u(\text{CN})$ -Akzeptororbital benötigt; es ist im Schema mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Die Numerierung der MOs wurde wie in Tabelle 9 gewählt. Die symmetrieerlaubten Eielektronenübergänge sind in Fi. 15. durch Pfeile eingezeichnet. In der folgenden Diskussion werden die Banden wie in der Tabelle 8b (s. Seite 55) numeriert.

Fig. 15. : Energieniveaus-Schema für die XAuX - Chromophore
(Erklärungen im Text)



4.6.2. Untersuchte Komplexe

a) Der ClAuCl^- - Komplex zeigt in seinem Elektronenspektrum 3 Banden (Fig. 11.). Bande 1 hat eine kleine Intensität ($f=4,5 \cdot 10^{-3}$), ist breit (Halbwertbreite 4,3 kK) und strukturiert. Die für AuCl^- -Komplexe typische, grobe Halbwertbreite lässt eine Koinzidenz mehrerer verbotener Anregungen in dieser Bande vermuten. Dies wird beim Bromokomplex durch das MCD-Spektrum gestützt. Deshalb und wegen der bei PAuP- und PAuX-Chromophoren gefundenen geringen Aufspaltung der vorwiegend $(4d \rightarrow 6s)$ -Mer lautet die Indizierung: $3\sigma_g^+, 2\pi_g^- \rightarrow \sigma_g^+(++)$.

Aus Intensitätsgründen wäre für 1 auch die alternative Indizierung $3\sigma_g^+ \rightarrow 5\sigma_g^+$ denkbar (Tab.9). Diese Zuordnung zu einem vorwiegend goldinternen Uebergang des Typs $5d \rightarrow 6s$ kann aber aus Energiegründen nicht zutreffen,

denn durch die starke Bindungsbeteiligung des 6s-Orbitales - die durch die bisherige Interpretation, EHMO-Rechnungen (Kap.6.) und Mössbauer Untersuchungen [13],[14] belegt wird - erhält das $5\sigma_g^+$ -MO stark antibindenden Charakter und kommt als Akzeptororbital für Anregungen bis 50 kK mit Sicherheit nicht in Frage.

Bande 2 ist nun der erlaubte inverse ET zu $\sigma_u^+(+-)$ -MO. Auch hier kann keine Separation der $\sigma, \pi(d)$ -Anregungen festgestellt werden.

Bande 3 ist als Schulter bei 51,1 kK zu erkennen und kann durch Vergleich mit dem Bromo- und Iodokomplex als erster vorwiegend chloridinterner Uebergang vom Typ $1\pi_g \rightarrow \sigma_g^{++}$ indiziert werden.

b) Der BrAuBr^- - Komplex hat ein Elektronenspektrum, das aus 5 Banden besteht (Fig. 11.). Die Bande 1 wird wie im Chlorokomplex den beiden verbotenen inversen ETs $2\pi_g, 3\sigma_g^+ \rightarrow \sigma_g^{++}$ zugeordnet. Die für halogenidinterne Anregungen oder normale ETs zu kleine Rotverschiebung (1,6kK) sowie die ungewöhnliche Abnahme der Intensität beim Gang vom Chloro- ($f=4,5 \cdot 10^{-3}$) zum Bromokomplex ($f=3,0 \cdot 10^{-3}$) sind typisch für die Art des Akzeptororbitals σ_g^{++} . Diese aus den leeren $(n+1)s$ -AOs der Halogenide aufgebaute Kombination ist - wie aus den ähnlichen $(n+1)s$ -Valenzzustands-Ionisierungsenergien (s.Seite 46) erwartet und schon bei den PAuX -Chromophoren gefunden wurde - in Bezug auf ihre energetische Lage im Chloro- und Bromokomplex praktisch unverändert. [In PAuX ergibt sich durch Vergleich der inversen ETs zum $\sigma_u^+(+-)$ -MO mit vorwiegend X-Charakter zwischen Cl und Br eine Differenz der Uebergangsenergien von nur 1,3 kK (Tab.7).]

Bande 2 ist als schwache Schulter im Spektrum zu erkennen und kann mit Sicherheit nicht wie 2 im Chlorokomplex indiziert werden. Für erlaubte inverse ETs vom Typ $3\sigma_g^+, 2\pi_g \rightarrow \sigma_u^+$ ist eine Verschiebung von 2,4 kK - im Vergleich zu PAuP , wo die Verschiebung derselben

Anregung zum ClAuCl^- nur 0,5 kK beträgt - zu gross. Ferner schliesst die geringe Intensität von 2 im Bromokomplex eine Indizierung als paritätserlaubten Uebergang aus. Wie ein Vergleich mit dem Iodokomplex zeigt, ist Bande 2 dem ersten verbotenen halogenidinternen Uebergang $1\pi(X) \rightarrow \sigma_g^+(++)$ zuzuordnen und entspricht 3 im Chlorokomplex.

Aufgrund der obigen Interpretation wird 3 im Bromokomplex wie 2 im Chlorokomplex als erlaubter inverser ET vom Typ $2\pi_g, 3\sigma_g^+ \rightarrow \sigma_u^+(-)$ indiziert. Diese Zuordnung wird sowohl durch die gefundenen ähnlichen Intensitätsverhältnisse (Tab. 8b) als auch durch den PAuP-Chromophor gestützt.

Die Banden 4,5 sind im Chlorokomplex nicht zu beobachten und können erst im Zusammenhang mit dem Iodokomplex interpretiert werden.

c) Der IAuI^- - Komplex hat in seinen Spektren 5 Banden (Fig. 12.). Bande 1 liegt in der Nähe eines intensiven Ueberganges und kann deshalb nur noch als Schulter beobachtet werden. Der Bande liegt - wie im Chloro- und im Bromokomplex - der Satz von verbotenen inversen ETs zugrunde.

Bande 2 entspricht 2 im Bromo- und 3 im Chlorokomplex und wird dem vorwiegend halogenid-internen Uebergang $\pi_g(X) \rightarrow \sigma_g^+(++)$ zugeordnet.

Die Banden 3,5 im Iodo- entsprechen 4,5 im Bromokomplex und sind in der Chloroverbindung nicht zu sehen. Ohne Zweifel liegen diesen Banden erlaubte Anregungen zugrunde. 3 im Iodo- und 4 im Bromokomplex haben ähnliche Intensitäten (Tab. 8b) und können dem erlaubten Uebergang $1\pi_u(X) \rightarrow \sigma_u^+(++)$ mit vorwiegend Halogencharakter zugeordnet werden.

5 entspricht im Bromo- und im Iodokomplex der zweiten erlaubten, vorwiegend halogenidinternen Anregung vom Typ $1\pi_g(X) \rightarrow \sigma_u^+(-)$. Aufgrund der hier vorgeschlagenen Indizierung des IAuI^- -Spektrums müssen nun der

Bande 4 im Iodokomplex die beiden erlaubten inversen ETs des Typs $2\pi_g, 3\sigma_g^+ \rightarrow \sigma_u^+(+-)$ zugrunde liegen.

An dieser Stelle soll die vorgeschlagene Interpretation der Spektren der Dihalogenoaurat(I)-Komplexe kurz zusammengefasst werden; die aus der Indizierung der Banden erhaltenen Termenergien sind in Tabelle 10 enthalten.

- Im ClAuCl^- sind verbotene (1) und erlaubte (2) inverse ETs von $\pi_g, \sigma_g^+(d)$ zu $\sigma_g^+(++)$, $\sigma_u^+(+-)$ zu sehen. Es folgt der erste verbotene chloridinterne $\pi_g(X) \rightarrow \sigma_g^+(++)$ - Uebergang.

- Im BrAuBr^- sind alle im Chlorokomplex gefundenen Anregungen ebenfalls erkennbar. 1,3,2 entsprechen im Bromo- den Banden 1,2,3 im Chlorokomplex. Zusätzlich sind zwei erlaubte, vorwiegend bromidinterne Anregungen beobachtbar. 4 kann dem Uebergang $1\pi_u(\text{Br}) \rightarrow \sigma_g^+(++)$ und 5 der Anregung $1\pi_g(\text{Br}) \rightarrow \sigma_u^+(+-)$ zugeschrieben werden.

- Im IAuI^- werden dieselben Anregungen wie im Bromokomplex gefunden. 1,4,2,3,5 entsprechen der Indizierung von 1,3,2,4,5 im Bromokomplex.

d) Der NCAuCN^- - Komplex zeigt in den Tieftemperaturspektren 10 Banden (Fig. 13.). Die selbst für Gold(I)-Komplexe ungewöhnliche Auflösung lässt bisher nicht beobachtete schwache Uebergänge erkennen.

Wie beim PAuP -Chromophor kann beim Dicyanoaurat(I)-Ion das Spektrum in ein Bandensystem mittlerer Intensität bei etwa 44 kK und in einen Satz intensiver Banden bei 50 kK eingeteilt werden. Zwischen diesen Bandensystemen sind im Spektrum des NCAuCN^- -Komplexes einige schwache, aber gut aufgelöste Banden zu beobachten.

Die relativen Bandenlagen im Tieftemperaturspektrum lassen weder eine Progression mit

der CN-Streckschwingungsfrequenz $\nu_1 = 2150 \text{ cm}^{-1}$, noch mit der Frequenz der Au-C - Streckschwingung $\nu_2 = 452 \text{ cm}^{-1}$ oder mit der Frequenz der π_g -Biegeschwingung im $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ $\nu_3 = 505 \text{ cm}^{-1}$ erkennen (Werte für $\nu_{1,2,3}$ aus [33],[34]).

Die Banden 1,2,3 bilden einen Satz von energetisch nahe aufeinanderfolgenden Absorptionen, welche sicher von Anregungen der d-Elektronen des Goldes stammen. Als tiefstes Akzeptororbital kommt das nichtanti-bindende σ_g^{++} -MO in Frage. Wie die Spektren des PAuP-Chromophors in den Phosphin- und Phosphitverbindungen deutlich zeigen, wird das σ_g^{++} -MO vorwiegend durch die Art des nächsten Ligandatoms bestimmt. Die Bande 1 ist der intensivste Uebergang von 1-6 und wird als $\sigma_g^{+}(dz^2) \rightarrow \sigma_g^{++}$ -inverser ET indiziert. Diese Zuordnung ergibt einen angeregten Zustand $^1\Sigma_g^{+}$, der durch eine asymmetrische Streckschwingung u-Charakter erhalten könnte und dann eine Bandenpolarisation in z-Richtung erwarten liesse. Diese Polarisation wurde tatsächlich experimentell gefunden [40]. Die Zuordnung von 2,3 als Spaltkomponenten des entsprechenden symmetrieverbotenen inversen E von $\pi_g \rightarrow \sigma_g^{++}$ lässt sich bestätigen.

Die Banden 4,5,6 sind schwach und können nur bei tiefer Temperatur in den Spektren gefunden werden. 4,5 sind symmetrieerlaubte aber spinverbotene Komponenten der bei höherer Energie liegenden Anregung $\delta_g(1) \rightarrow \pi_u^{*}(1)$ (Bande 7). Aus diesen Anregungen folgen folgende Terme hervor: $^1\Pi_u$, $^3\Pi_u$, $^1\Phi_u$, $^3\Phi_u$. Im Vergleich mit den Termen $^1,3\Phi_u$ symmetrieverboten sind, bleibt die einzige Indizierungsmöglichkeit: 4,5 sind Spaltkomponenten von $^3\Pi_u$. 6 ist die erste Komponente der ebenfalls spinverbotenen, symmetrieerlaubten Anregung, die zum $\delta_g(1) \rightarrow \pi_u^{*}(\text{CN})$ -inversen ET gehört, wie aufgrund des grösseren Ladungstrennungseffektes [7] von $\pi_g \rightarrow \pi_u$ im Vergleich zu $\sigma_g^{+} \rightarrow \pi_u$ erwartet werden muss.

Aus der obigen Indizierung von 4,5,6 folgen für die Abstände der entsprechenden spin-erlaubten und spinverbotenen Banden Werte zwischen 2,1 kK

und 3,2 kK, was den doppelten Austauschintegralen $K(d, \pi^*)$ entspricht. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit den d-d - Anregungen in quadratisch planaren Komplexe (D_{4h}) mit d^8 -Elektronensystem interessant. Für Gold(III)-Komplexe ergeben sich bei Verwendung eines Racah-Parameters B von 700 cm^{-1} und der Beziehung $C \approx 4B$ für den energetischen Abstand von entsprechenden spinerlaubten und spinverbotenen Anregungen folgende Werte :

Anregung	Terme	Energiedifferenz zwischen Triplett-und Singulett-Term	Energie in kK
		Racah-Parameter	
$xy \rightarrow x^2 - y^2$	$1,3A_{2g}$	2C	2,8
$xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$	$1,3E_g$	$6B + 2C$	7,0
$z^2 \rightarrow x^2 - y^2$	$1,3B_{1g}$	$8B + 2C$	8,4

Die Energiedifferenzen für analoge Triplett- und Singulett-Terme sind, wie ein Vergleich der berechneten Werte mit der obigen Interpretation von $Au(CN)_2^-$ zeigt, für Ligandfeldbanden grösser als für inverse ETs. Die daraus folgende Annahme kleinerer Austauschintegrale für angeregte Zustände aus inversen ETs ist aufgrund der kleineren Wechselwirkung von angeregtem Elektron (vorwiegend auf den Liganden lokalisiert) und hinterlassenem "Loch" (vorwiegend am Zentralion lokalisiert) vernünftig.

Für die Banden 1,2,3 des $Au(CN)_2^-$ müssten die entsprechenden spinverbotenen Uebergänge unterhalb 42 kK auftreten; solche Anregungen sind aber zugleich symmetrieverboten und können daher nicht beobachtet werden.

Bande 7 ist die erste intensive Bande und muss auf einer vollerlaubten Anregung von 5d-Elektronen beruhen. Aus den Spektren des $H_3CAuP(C_2H_5)_3^-$

Komplexes wissen wir, dass die δ -Elektronen die höchsten Elektronen des Systems sind. Deshalb und auch aufgrund der folgenden Interpretation muss 7 als $\delta_g(d) \rightarrow \pi_u(CN)$ [und nicht etwa als $\delta_g(d) \rightarrow \sigma_u^+(CN)$] indiziert werden. Diese Zuordnung lässt eine Interpretation der Bande in $\pi\pi^*$ -Richtung erwarten, was bereits früher festgestellt worden ist [40].

Bande 8 ist die intensivste aller Absorptionen unterhalb 50 kK. Ihre Indizierung folgt nun zwangslos als inverser ET des Typs $\sigma_g^+(d), \pi_g(d) \rightarrow \pi_u(CN)$. Nun sind alle d-Anregungen zum tiefsten π^* -Cyanid-MO vergeben, und es erscheinen Uebergänge zur $\sigma_u^+(+-)$ -Kombination. Die Banden 9 und 10 können somit als $\sigma_g^+(d) \rightarrow \sigma_u^+(+-)$ - und als $\pi_g(d) \rightarrow \sigma_u^+(+-)$ - Uebergänge erkannt werden. Die beobachtete Aufspaltung ist auf eine Stabilisierung der $\sigma-\sigma$ - inversen ETs infolge grösserer Stabilisierung des angeregten Zustandes zurückzuführen.

Die oben vorgeschlagene Interpretation des Spektrums von $NCAuCN^-$ wird durch den Isonitril-Gold(I)-Komplex $[(CN)_3]_2AuCN^-$ bestätigt. Die Absorptionen dieses $3AuC$ -Chromophors mit tert.-butylisocyanid-Liganden zeigen gegenüber denjenigen von Dicyanoaurat(I) fast gleiche Uebergangsenergien der inversen ETs nach den bindungsunabhängigen Akzeptororbitalen $\sigma_g^+(+-)$, $\sigma_u^+(+-)$, während alle übrigen Uebergänge ($d \rightarrow \pi^*(CN)$) stark verändert werden.

4.7. Zur Elektronenstruktur

Die aus der oben vorgeschlagenen Interpretation erhaltenen Termenergien sind in der Tabelle 10 aufgeführt. Mit den unter Kap. 2.6. getroffenen Annahmen können jetzt qualitative Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den XAuX-Komplexen gemacht werden :

- In den Dihalogenaurat(I)-Komplexen liegen die $\sigma_g^+(dz^2)$ - und die $\pi_g(dxz, dyz)$ -Elektronen energetisch nahe beieinander. Eine Aufspaltung der inversen ETs von $\sigma_g^+(d)$ und $\pi_g(d)$ tritt nicht auf. In allen drei XAuX⁻-Komplexen mit X=Cl⁻, Br⁻, I⁻ lautet die Reihenfolge der obersten besetzten MOs:

$$\epsilon_i(Au) > \pi_u(X) > \pi_u(X)$$

Die energetische Aufspaltung der beiden tiefsten leeren $\sigma_g^+(++)$ - und $\sigma_u^+(+-)$ -MOs lässt sich sowohl aus den inversen als auch aus den halogenidinternen (Werte in Klammern) Uebergängen ermitteln. Sie beträgt: im ClAuCl⁻ 7,4 kK (--), im BrAuBr⁻ 8,3 kK (7,1 kK) und im I AuI⁻ 8,2 kK (8,3 kK). In diesen Komplexen ist die energetische Aufspaltung der beiden tiefsten Akzeptororbitale $\sigma_{g,u}^+$ von vergleichbarer Grösse wie in den PAuP- und CAuC-Chromophoren (Kap.2.).

- Beim Dicyanoaurat(I)-Ion lässt die ausserordentlich gute Auflösung Banden, trotz geringer Aufspaltung der 5d-Elektronen (2,6 kK), die relative Reihenfolge $\delta_g(d) > \sigma_g^+(d) > \pi_g(d)$ erkennen. Gegenüber PAuP ist hier die Reihenfolge der Orbitale $\sigma_g^+(d), \pi_g(d)$ gerade invertiert, was auf den stärkeren π -Rückbindungseffekt von Cyanid hinweist.

Die Aufspaltung der Akzeptororbitale $\sigma_g^+(++), \sigma_u^+(+-)$ beträgt 8,5 kK und ist somit ähnlich wie in den Dihalogenaurat(I)-Komplexen. Vor der $\sigma_u^+(+-)$ -Kombination kommen im Au(CN)₂⁻ die antibindenden $\pi^*(CN)$ -Orbitale zu liegen. Die aus der Indizierung der spin-verboden Uebergänge resultierenden Werte für die Austauschintegrale K(d, π^*) wurden bereits besprochen.

Tabelle 10 : Termenergien der XAuX - Chromophore mit
Halogenid- und Cyanidliganden der
Mikrosymmetrie $D_{\infty h}$ ^{a)}

Terme	Konfiguration	ClAuCl ⁻		BrAuBr ⁻	
		Banden- nummer	Term- energie	Banden- nummer	Term- energie
G.T. $^1\Sigma_g^+$	$[\sigma_g^+]^2[\pi_g]^4[\delta_g]^4$				
$^1\pi_g$	$[\pi_g]^3[\sigma_g^{++}]^1$	1	40,5	1	38,9
$^1\Sigma_g^+$	$[\sigma_g^+]^1[\sigma_g^{++}]^1$	1	40,5	1	38,9
$^1\pi_u$	$[\pi_g]^3[\sigma_u^{+-}]^1$	2	47,9	3	47,2
$^1\Sigma_u^+$	$[\sigma_g^+]^1[\sigma_u^{+-}]^1$	2	47,9	3	47,2
$^1\pi_g$	$[\pi_g(X)]^3[\sigma_g^{++}]^1$	3	51,1	2	45,5
$^1\pi_u$	$[\pi_u(X)]^3[\sigma_g^{++}]^1$	-	-	4	49,8
$^1\pi_u$	$[\pi_g(X)]^3[\sigma_u^{+-}]^1$	-	-	5	52,6
		ClAuCl ⁻		BrAuBr ⁻	
		Banden- nummer	Term- energie	Banden- nummer	Term- energie
$^1\pi_g$	$[\pi_g]^3[\sigma_g^{++}]^1$	1	37,9	2,3	43,1/43,5
$^1\Sigma_g^+$	$[\sigma_g^+]^1[\sigma_g^{++}]^1$	1	37,9	1	42,0
$^1\pi_u$	$[\pi_g]^3[\sigma_u^{+-}]^1$	4	46,1	10	50,8
$^1\Sigma_u^+$	$[\sigma_g^+]^1[\sigma_u^{+-}]^1$	4	46,1	9	50,5
$^1\pi_g$	$[\pi_g(X)]^3[\sigma_g^{++}]^1$	2	40,7	-	-
$^1\pi_u$	$[\pi_u(X)]^3[\sigma_g^{++}]^1$	3	43,1	-	-
$^1\pi_u$	$[\pi_g(X)]^3[\sigma_u^{+-}]^1$	5	49,0	-	-
$^1\pi_u, ^1\Phi_u$	$[\delta_g]^3[\pi_u(CN)]^1$	-	-	7	47,6
$^1\pi_u$	$[\sigma_g^+]^1[\pi_u(CN)]^1$	-	-	8	49,0
$^1\Sigma_u^{+,-}, ^1\Delta_u$	$[\pi_g]^3[\pi_u(CN)]^1$	-	-	8	49,0

Tabelle 10 : a) Energien in kK, Bandenlagen aus Tabelle 8b; in der Konfiguration wurden jeweils die voll besetzten Orbitale weggelassen und nur Terme für spinerlaubte Anregungen berücksichtigt.

5. Ionische und molekulare Assoziats, Uebergang zu dreifach koordiniertem Gold(I)

5.1. Ionische Assoziats von Gold(I) - Komplexen mit Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoff- σ - Donorliganden und Halogeniden

5.1.1. Bedingungen für die Bildung von Ionenassoziaten

Bei den kationischen Gold(I)-Komplexen der Stöchiometrie $[LAuL]X$, wobei $L = P(CH_3)_3, P(C_2H_5)_3, H_2NC(CH_3)_3$, Piperidin, $H_2CP(C_2H_5)_3$ und $X = Cl^-, Br^-, I^-$ sein kann, treten in den Elektronenspektren - je nach Komplex, Lösungsmittel und Temperatur - gegenüber dem ursprünglichen Spektrum der einfachen $LAuL$ -Chromophore (Kap. 2) neue Banden hinzu, die auf das Vorliegen von Ionenassoziaten schliessen lassen. Solche Veränderungen treten in den Spektren der obigen Verbindungen immer - mehr oder weniger ausgeprägt - beim Abkühlen äthanolischer Lösungen auf, werden nach dem Aufwärmen wieder vollständig zurückgebildet und lassen sich in den entsprechenden Verbindungen mit Perchlorat- und Hexafluoroantimonat-Gegenion nicht beobachten.

Zur Untersuchung der I_2AuX -Assoziatspektren sind die Vertreter mit Phosphinliganden in zweifacher Hinsicht günstig. Erstens werden analoge Banden bei Gold(I)-Komplexen von Amin- zu Ylid- und Posphinliganden rotverschoben, was in den P_2AuX -Spektren eine grössere Zahl

von Anregungen in den beobachtbaren Bereich fallen lässt. Zweitens können Komplexe mit Phosphinliganden bei Gegenwart von Br^- oder I^- schon bei Raumtemperatur Ionenassoziate bilden, und es werden die Spektren der Assoziate über einen grösseren Temperaturbereich verfolgbar.

Deshalb wurden die P_2AuX -Assoziate mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- näher untersucht; im folgenden soll über die Bedingungen zur Bildung vollständiger Ionenassoziate berichtet werden :

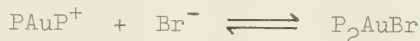
a) $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]\text{Cl}$ - Komplexe zeigen bei Raumtemperatur in Wasser, Alkoholen und Acetonitril das Spektrum des einfachen PAuP -Chromophors. Beim Abkühlen der äthanolischen Lösung entsteht eine neue reversible Bande bei 38,5 kK vor dem ursprünglichen PAuP -Spektrum (Fig. 1., s. Seite 12). Diese zusätzliche Absorption kann unmöglich auf eine verbesserte Auflösung der Spektren des einfachen PAuP -Chromophors zurückgeführt werden und weist aufgrund der bisherigen Diskussion auf einen neuen Chromophor hin.

Um eine vollständige Assoziation zu bewirken, wurde in einer Reihe von äthanolischen Lösungen derselben Gold(I)-Konzentration der Chloridgehalt durch Zusatz von LiCl in den Verhältnissen $[\text{Au(I)}] : [\text{Cl}^-]$ gleich 1:0, 1:1, 1:2, 1:5 und 1:10 variiert. Nach äquimolarem Zusatz von LiCl zum Komplex (1:2) sind im Tieftemperaturspektrum auch bei weiterer Cl^- -Zugabe keine weiteren Veränderungen mehr zu beobachten, und es liegt das vollständige Ionenassoziat vor (Fig. 16.).

b) $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]\text{Br}$ - Komplexe zeigen bei Raumtemperatur nur in Wasser das Spektrum des einfachen PAuP -Chromophors. In Äthanol sind schon bei Raumtemperatur Assoziatbanden sichtbar, die in den entsprechenden Chlorid-Verbindungen erst bei tiefer Temperatur auftreten. Durch Zusatz von $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ oder LiBr zu äthanolischen Lösungen des Komplexes im $[\text{Au(I)}] : [\text{Br}^-]$ - Verhältnis von 1:0 bis 1:100 lassen sich bei Raumtemperatur verschiedene

PAuP-P₂AuBr - Gemische erhalten. Bei tiefer Temperatur (77K) wird das Spektrum nach Zusatz der äquimolaren Menge Bromid (1:2) zum Komplex nicht mehr weiter verändert, und es kann das Spektrum des vollständigen P₂AuBr-Assoziates beobachtet werden (Fig. 16.).

Ein Vergleich der Spektren von PAuP, PAuBr und P₂AuBr weist auf die Ausbildung des Gleichgewichtes



hin und ermöglicht dessen quantitative Untersuchung (Kap. 5.1.3.).

c) [R₃PAuPR₃]I - Komplexe haben schon bei Raumtemperatur sowohl in Wasser als auch in Äthanol Absorptionen, welche den Spektren der vollständig ausgebildeten Cl⁻- und Br⁻-Assoziate entsprechen (Fig. 16.). Zusatz von Iodid-Salzen bewirkt keine Veränderungen mehr.

Die Spektren der P₂AuX-Assoziate werden auch aus den entsprechenden Perchlorat- und Hexafluoroantimonat-Salzen durch Zusatz von Alkalihalogeniden erhalten.

Stark veränderte Spektren zeigen die Komplexe [R₃PAuPR₃]X mit X = Cl⁻, Br⁻, I⁻ in Methylenchlorid und Cyclohexan, wo vermutlich ein allmählicher Uebergang von schwach an das PAuP⁺ assoziiertem X⁻ bis hin zu koordiniertem P₂AuX erfolgt.

Die Ionenassoziate N₂AuCl und C₂AuCl mit Amin- und Phosphorylidliganden zeigen die erste Assoziatbande bei 41,8 kK und bei 40,0 kK (Tab. 1a).

Die Bandenlagen und Extinktionskoeffizienten einer repräsentativen Auswahl von P₂AuX-Chromophoren sind in der Tabelle 11 zusammengestellt; die entsprechenden Spektren sind in Figur 16 abgebildet.

Tabelle 11 : Spektrophotometrische Daten der P_2AuX -
Ionenassoziate

Komplexe	Banden a)			
	1	2	3	4
	5	6		
$[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Cl$ $2,17 \cdot 10^{-3}M, 3,48 \cdot 10^{-4}M$ in C_2H_5OH 300 K	39,8	41,6	47,2 ^{b)}	48,2
$4,34 \cdot 10^{-3}M$ an	(1250)	(1520)	(9300)	(15200)
LiCl 77 K	38,5	40,0 ^{b)}	40,7	41,2 ^{b)}
	(1900)	(2800)	(3000)	(2750)
	45,3 ^{b)}	47,9		
	(9000)	(26240)		
$[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Br$ $1,50 \cdot 10^{-3}M, 3,01 \cdot 10^{-4}M$ in $C_2H_5OH, 3,00 \cdot 10^{-2}M$ an LiBr 300 K	37,0 ^{b)}	39,8 ^{b)}	42,9	47,6
$3,00 \cdot 10^{-3}M$	(1100)	(1100)	(1100)	(1100)
an LiBr 77 K	37,8 ^{b)}	39,2 ^{b)}	39,9	40,5 ^{b)}
	(1600)	(2730)	(2860)	(2500)
	44,4	47,6		
	(31600)	(26400)		
$[(C_2H_5)_3PAuI(C_2H_5)_3]I$ $1,85 \cdot 10^{-3}M, 3,70 \cdot 10^{-4}M$ in H_2O 300 K	40,0 ^{b)}	44,4	47,4 ^{b)}	48,8
	(2200)	(14200)	(19700)	(22400)
	52,6			
	(23800)			

a) Bandenlage in kK (1000 cm^{-1}), molarer Extinktions-
koeffizient in Klammern, bei 77 K wurde die Volumenkontraktion
gemäss Literaturdaten [5] berücksichtigt.

b) Schulter

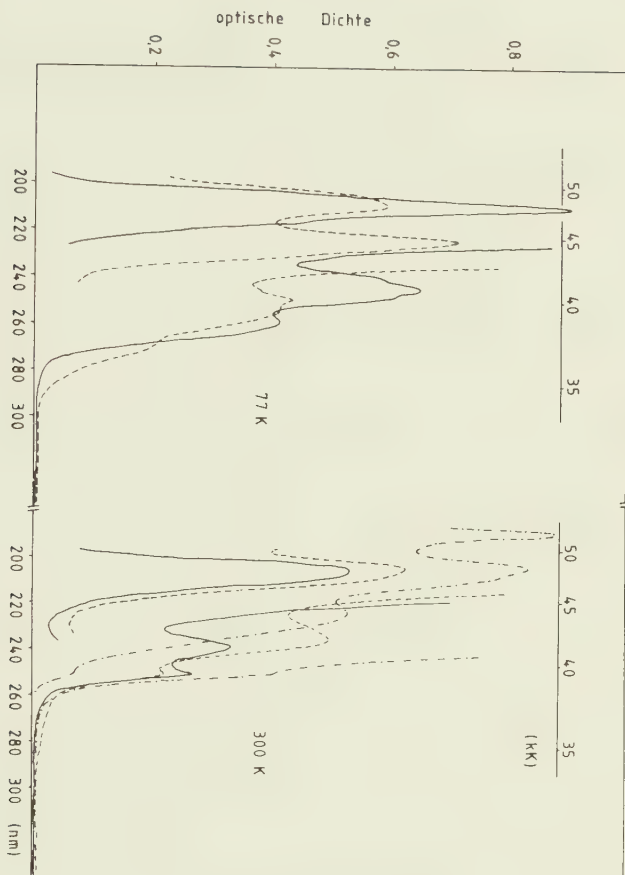


Fig. 16. Extinktionskurven : $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Cl$,
 (—) $2,17 \cdot 10^{-3}M$ und $3,48 \cdot 10^{-4}M$ bei $[Cl^-] = 4,34 \cdot 10^{-3}M$ in C_2H_5OH ; $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Br$,
 (----) $1,50 \cdot 10^{-3}M$ und $3,01 \cdot 10^{-4}M$ bei $[Br^-] = 3,00 \cdot 10^{-3}M$ in C_2H_5OH ;
 $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]I$, (-·-·-) $1,85 \cdot 10^{-3}M$
 und $3,70 \cdot 10^{-4}M$ in H_2O ; Schichtdicke 1 mm

5.1.2. Diskussion der Elektronenspektren

Es wird im folgenden das Spektrum des P_2AuBr -Chromophors als typischer Vertreter der Ionenassoziate diskutiert. Die Spektren der anderen Chromophore werden entsprechend indiziert und sollen zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

In den Spektren der Ionenassoziate P_2AuX kommen gegenüber dem ursprünglichen $PAuP$ -Spektrum zwei neue Banden hinzu. Die erste Assoziatbande ist zugleich die erste Absorption überhaupt und hat beim Gang von X gleich Cl^- zu Br^- und I^- relativ zum darauffolgenden Bandensystem einen beinahe gleichbleibenden Abstand bei nur geringfügigen Intensitätsänderungen. Die zweite Assoziatbande liegt bei höherer Energie - nach den verbotenen inversen ETs von $PAuP$ - und zeigt je nach Halogenid grosse Intensitätsänderungen.

Die $\delta(d)$ -Elektronen sind wie schon diskutiert in einfachen Gold(I)-Chromophoren mit Phosphinliganden die höchsten Elektronen des Systems. Im Ionenassoziat werden in bezug auf die $Au-X$ - Achse die $\delta(d)$ -Elektronen schwach σ - und π -antibindend. Die energetisch tiefsten Akzeptororbitale, nach denen die d-Elektronen im P_2AuX -Assoziat angeregt werden können, sind die drei Kombinationen

$$\begin{array}{ll} 4s(P_1) + 4s(P_2) + (n+1)s(X) & (+++) \\ 4s(P_1) - 4s(P_2) & (+-) \\ -(n+1)s(X) + 4s(P_1) + 4s(P_2) & (-++) , \end{array}$$

nach zunehmender Energie geordnet. Die $(+-)$ -Kombination ist bei C_{2v} -Mikroasymmetrie des Ionenassoziates identisch mit dem $\sigma_u^+(+-)$ -Akzeptororbital im $PAuP$ -Chromophor.

Das Spektrum des P_2AuBr -Chromophors besteht aus 6 Banden (Fig. 16.). 1, die erste Assoziatbande, erklärt sich nun als $\delta(d)$ -Elektronenanregung zum tiefsten Akzeptororbital $(+++)$ mit vorwiegend P-Charakter. Es handelt sich also um einen vorwiegend $PAuP$ -internen Uebergang, der im ungestörten

Komplex verboten war und im Ionenassoziat durch die geringere Lokalsymmetrie des Zentralions (C_{2v} oder tiefer) an Intensität gewinnt. Die Bande 1 wird in den P_2AuX -Spektren von X gleich Cl^- (38,5 kK) zu Br^- (37,8 kK) etwas rotverschoben, erscheint im N_2AuCl mit Piperidinliganden bei 41,8 kK und ist im C_2AuCl mit C gleich Triäthylphosphonium-methylid bei 40,0 kK zu beobachten. In diesen Chromophoren ist die UV-Verschiebung der ersten Assoziatbande gegenüber ihrer Lage im P_2AuBr nur gering zum P_2AuCl und wird - wie aus der Interpretation erwartet - grösser zu den Verbindungen mit Stickstoff- und Kohlenstoff-Liganden.

Die Banden 2,3,4 werden nun entsprechend den anderen d-Elektronenanregungen von $\sigma(d)$, $\pi(d)$ zu (+++) zugeordnet. Die beinahe unveränderte Lage dieser inversen ETs im P_2AuBr , P_2AuCl und im ungestörten $PAuP$ (Tab. 1,11) zeigt, dass das (+++)-MO durch die Einmischung des tiefsten virtuellen Halogenidligand-Orbitals praktisch nicht gestört wird.

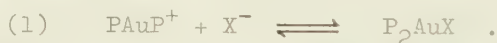
Bande 5 ist die zweite Assoziatbande und beruht wie 1 auf einer Anregung von $\delta(d)$ -Elektronen. Als Akzeptororbital kommt nur die Kombination (-++) in Betracht, die sich hauptsächlich in Richtung der $\delta(d)$ -Orbitale erstrecken muss. Diese Indizierung von 5 als $\delta(d)$ -Elektronenanregung mit "charge-transfer"-Charakter macht auch die starken Intensitätsunterschiede dieser Assoziatbande beim Gang von P_2AuCl (5) zu P_2AuBr (5) und P_2AuI (2) (Tab. 11) plausibel: je nach $Au-X$ - Abstand und Deformation des $(n+1)s$ -Orbitals am Halogenid in Richtung Au^+ durch die elektrostatische Anziehung resultieren unterschiedliche Ueberlappungsquadrate zwischen Donor- und Akzeptororbital.

Bande 6 im P_2AuBr (6 im P_2AuCl und 4 im P_2AuI) kann nun zwanglos den vorwiegend $PAuP$ -internen inversen ETs des Typs $\sigma(d), \pi(d) \rightarrow (+-)$ zugeschrieben werden und entspricht somit Bande 4 im unge-

störten PAuP . Die praktisch unveränderten ν, ϵ -Werte dieser Bande in den genannten Chromophoren zeigen, dass in den Ionenassoziaten die $\sigma_u^+ (+-)$ -Kombination gegenüber dem einfachen PAuP nicht messbar durch das Halogenid verändert wird, wie auch für C_{2v} -Mikrosymmetrie von P_2AuX gefordert werden muss.

5.1.3. Spektroskopische Bestimmung thermodynamischer Daten für die Bildung von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{AuBr}$ - Assoziaten in Äthanol

Die Spektren des PAuP^+ -Kations und der vollständig ausgebildeten P_2AuX -Ionenassoziate gestatten die Untersuchung des Gleichgewichtes



Das Ausmass einer möglichen Substitution eines Phosphorliganden durch ein Anion gemäss



ist aufgrund eines Vergleichs mit den Spektren von PAuX abschätzbar.

Nach Ausweis der Spektren bilden $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]\text{Cl}$ -Komplexe in äthanolischen Lösungen bei Raumtemperatur bei keiner Chlorid-Konzentration Assoziat, während sich die Iodid-Assoziat auch ohne Zusatz von Iodid bilden. Die Bromid-Verbindungen nehmen in dieser Hinsicht eine Zwischenstellung ein und gestatten die Untersuchung des Gleichgewichtes (1) über einen weiten Temperaturbereich, was eine Bestimmung von K , ΔH , ΔS und ΔG ermöglicht.

a) Bestimmung von K , ΔH für das Gleichgewicht (1)

Zur Bestimmung der Bildungs-konstanten von $((\text{CH}_3)_3\text{P})_2\text{AuBr}$ - und $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{AuBr}$ -Assoziaten gemäss Gleichung (1) wurde eine Reihe äthanolischer Lösungen mit $\text{Au}:\text{Br}$ -Verhältnissen

zwischen 1:100 und 1:0 bei einer konstanten Komplexkonzentration c_{Au} von $2,10 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ auf 26°C thermosatisiert. Die Bromidkonzentration wurde durch Zugabe von LiBr verändert. Nur bei Zugabe von Bromid gilt das Lambert-Beersche Gesetz für das P_2AuBr -Assoziat.

Bei 233 nm hat das Spektrum von P_2AuBr ein Absorptionsmaximum ($\epsilon_2 = 11200$), während das Spektrum des PAuP bei dieser Wellenlänge gerade ein Absorptionsminimum ($\epsilon_1 = 560$) aufweist. Der Wert von ϵ_1 wurde aus den Spektren des nicht assoziierenden Komplexes $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{ClO}_4$ bestimmt. Bei dieser Wellenlänge mit maximalem Unterschied der Extinktionskoeffizienten von Edukt und Produkt wurde das Gleichgewicht verfolgt. Bei den Messungen lagen die Extinktionswerte A^{233} zwischen 0,15 und 1,0.

K wurde mit der Gleichung

$$\text{a) } K = \frac{[\text{P}_2\text{AuBr}]}{[\text{PAuP}^+](c_{\text{Br}} - [\text{P}_2\text{AuBr}])}$$

bestimmt, wobei $[\text{P}_2\text{AuBr}]$ und $[\text{PAuP}^+]$ die Gleichgewichtskonzentrationen und c_{Br} die Totalkonzentration an Br^- nach Zusatz von LiBr bedeuten. Die Extinktion A^{233} der Lösungen in 1 cm Küvetten beträgt:

$$\text{b) } A = [\text{PAuP}^+]\epsilon_1 + [\text{P}_2\text{AuBr}]\epsilon_2 + [\text{Br}^-]\epsilon_3.$$

Bei 233 nm ist für jede verwendete Bromidkonzentration

$$[\text{Br}^-]\epsilon_3 \ll [\text{PAuP}^+]\epsilon_1 < [\text{P}_2\text{AuBr}]\epsilon_2 \quad \text{und es}$$

darf deshalb näherungsweise

$$\text{c) } A \approx [\text{PAuP}^+]\epsilon_1 + [\text{P}_2\text{AuBr}]\epsilon_2 \quad \text{gesetzt}$$

werden. Die Gesamtkonzentration an Gold(I) ist konstant und gleich

$$\text{d) } c_{\text{Au}} = [\text{PAuP}^+] + [\text{P}_2\text{AuBr}] ,$$

und es folgt aus c) und d) die Gleichgewichts-Konzentration

des Eduktes

$$e) [PAuP^+] = \frac{A - c_{Au}\epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2}.$$

Aus d) und e) kann mit den bekannten Werten von c_{Au} , ϵ_1 , ϵ_2 und c_{Br} und der Messgrösse A die Gleichgewichtskonstante K für das Gleichgewicht (1) bestimmt werden :

$$K = \frac{c_{Au}(\epsilon_1^2 - \epsilon_1\epsilon_2) - A(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{A^2 + A(\epsilon_1 - \epsilon_2)(c_{Br} - c_{Au}) + c_{Br}c_{Au}(\epsilon_2^2 - \epsilon_1\epsilon_2) - \epsilon_2c_{Au}(\epsilon_1c_{Au} - A)}.$$

Die so ermittelten Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 12) sind mit einem gewissen systematischen Fehler behaftet, der von der Annahme eines konstanten Wertes von ϵ_1 im Gleichgewicht herrührt. Dieser unvermeidbare Fehler dürfte aber kaum grösser sein als der angegebene mittlere Fehler des gewichteten Mittelwertes von K (299 K) aus drei Messungen mit verschiedenen $c_{Au}:c_{Br}$ - Verhältnissen.

Zur Bestimmung von ΔH wurde die van't Hoff Beziehung ($\ln K = -\Delta H/RT + C$) benutzt. Es wurden Komplex-Lösungen verschiedener $c_{Au}:c_{Br}$ - Verhältnisse bei mehreren Temperaturen zwischen $+65^\circ C$ und $-90^\circ C$ auf $\pm 2^\circ C$ thermostatisiert und die Spektren registriert. Die so ermittelten Stabilitätskonstanten liefern bei Auftragung von $\ln K$ gegen T^{-1} die in Figur 17 abgebildeten Geraden.

Der Fehler von ΔH wurde durch das Legen von Geraden mit möglichst verschiedenen Steigungen abgeschätzt.

ΔG wurde aus der Gleichung $\Delta G = -RT \ln K$ und ΔS aus $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ berechnet. Für diese Grössen sind die maximalen absoluten Eingangsfehler gemäss dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für wahre Fehler angegeben.

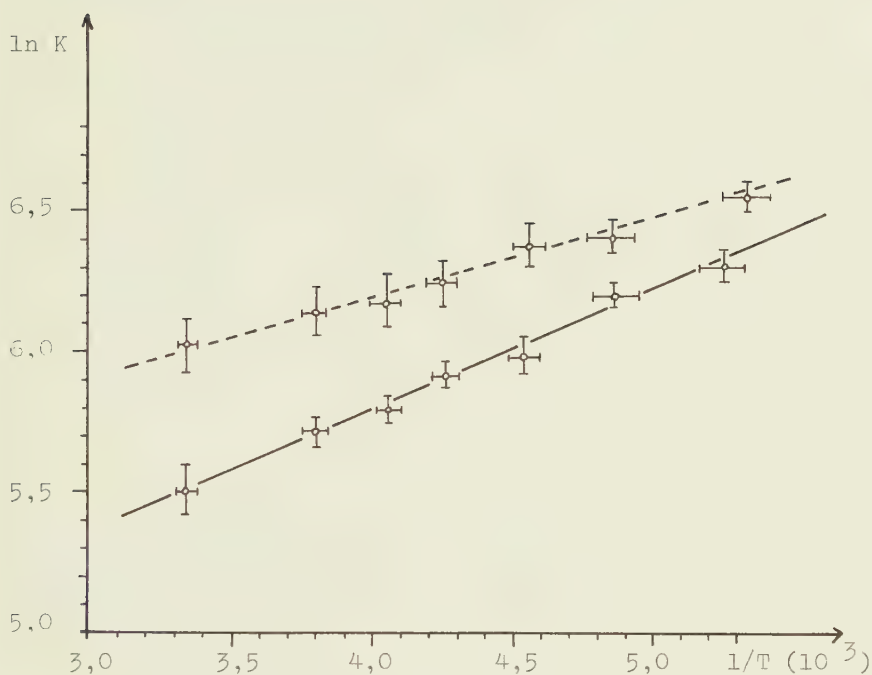


Fig. 17. Auftragung von $\ln K$ gegen T^{-1} für das Gleichgewicht (1) ; $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Br$ (—), $[(CH_3)_3PAuP(CH_3)_3]Br$ (----)

Tabelle 12 : Thermodynamische Daten für die Bildung von P_2AuBr -Assoziat in Aethanol gemäss
 $PAuP^+ + Br^- \rightleftharpoons P_2AuBr$

Komplex	K	ΔG	ΔH	ΔS
	[1/Mol]	[kcal/Mol]	[kcal/Mol]	[e.u.]
$((CH_3)_3P)_2AuBr$	410 ± 50	$-3,57 \pm 0,10$	$-0,60 \pm 0,08$	$10,0 \pm 0,6$
$((C_2H_5)_3P)_2AuBr$	260 ± 20	$-3,29 \pm 0,07$	$-0,82 \pm 0,12$	$8,3 \pm 0,7$

b) Diskussion der Resultate

Wie aus den Daten von Tabelle 12 ersichtlich ist, ist die Ausbildung von Assoziaten beim Trimethylphosphin-Komplex stärker ausgeprägt. Für eine Komplex-Konzentration c_{Au} von $2 \cdot 10^{-4} M$ lässt sich aus den Werten für K berechnen, dass bei 299 K das $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]^+$ -Kation zu 4,7 % und das $[(CH_3)_3PAuP(CH_3)_3]^+$ -Kation zu 7,1 % assoziiert ist.

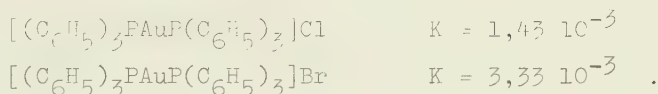
Bei beiden Komplexen ist die Assoziatbildung im Gegensatz zu einer echten Komplexbildung nur mit einer geringen Enthalpieänderung verbunden, und es überwiegt bei der freien Enthalpie der positive Entropieterm. Das positive Vorzeichen von ΔS weist auf eine stärkere Solvatisierung der ionischen Edukte im Vergleich zum Assoziat hin. Erwartungsgemäss ist beim Gleichgewicht mit dem kleineren Kation der Entropieterm grösser.

Naturgemäss wird die Ionenpaar-Bildung stark von der Art des Lösungsmittels beeinflusst. So bewirkt Zusatz von Wasser zu den untersuchten äthanolischen Lösungen eine Verschiebung des Gleichgewichtes (1) nach links zugunsten der kationischen $PAuP^+$ -Spezies.

Eine mögliche Dissoziation gemäss Gleichung (2) (s. Seite 80) liesse sich am ehesten durch

Leitfähigkeitsmessungen quantitativ bestimmen. Qualitativ kann jedoch schon aus den Spektren das maximale Ausmass einer solchen Reaktion einfach abgeschätzt werden. Dazu werden bei einer Wellenlänge, bei der die Differenz der Extinktionskoeffizienten von PAuX und $[\text{PAuP}]\text{ClO}_4$ maximal ist, die Extinktionswerte A von verschiedenen Mischungen bekannter Zusammensetzung dieser beiden Komplexe gemessen und mit den Werten aus den Lösungen von $[\text{PAuP}]\text{X}$ -Komplexen verglichen. Daraus ergeben sich als maximaler PAuX -Gehalt in $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{AuX}$ -Lösungen in Aethanol für X gleich Cl^- 10% und für X gleich Br^- 15%. Diese Werte sind allerdings - infolge teilweiser Ueberlappung der Banden von PAuX und P_2AuX - eher zu gross.

Diese grobe Abschätzung ist im Einklang mit den Resultaten von Leitfähigkeitsmessungen an analogen Triphenylphosphin-Komplexen. Für Gleichung (2) hat Westland [41] in Nitrobenzol folgende Gleichgewichts-Konstanten gefunden :



Wie erwartet liegt das Gleichgewicht (2) stark links. Für c_{Au} -Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, welche sich für die Aufnahme der Absorptionsspektren der PAuP -Chromophore eignen, lässt sich aus den obigen K -Werten der Gehalt an $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuBr}$ zu 5,46% und an $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ zu 3,46% berechnen.

5.2. Molekulare Assoziat

5.2.1. Bedingungen für die Bildung von $(\text{PAuX})_n$ -Assoziaten

Die Raumtemperatur-Lösungsspektren von molekularen Komplexen des Typs R_3PAuX sind - wie in Kapitel 3.2. besprochen - bei einem bestimmten Halogen X von der Art des organischen Restes am Phosphor praktisch unabhängig.

Bei tiefer Temperatur (77 K) zeigen die Absorptionsspektren der R_3PAuX -Komplexe mit grossen Phosphinen ($\text{R}_3\text{P} = (\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$, $(\text{cy-C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$) gegenüber den Raumtemperaturspektren die üblicherweise beobachtete bessere Auflösung; es treten keine neuen Banden hinzu (Fig. 8.,9.). Dagegen sind in den Tieftemperaturspektren der R_3PAuX -Komplexe mit kleinen Phosphinen ($\text{R}_3\text{P} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$) vollständig reversible Veränderungen zu sehen, die neue, kompliziertere Spektren beobachten lassen (Fig. 18.).

Das Ausmass der sterischen Hinderung der verschiedenen Phosphine lässt sich nach Tolmann [42] durch den sterischen Parameter θ beschreiben. θ ist für symmetrische R_3P -Liganden gleich dem Kegelwinkel eines geraden Kreiskegels mit der Kegelspitze 2,28 Å vom Phosphor entfernt und dem Mantel derart gelegt, dass er die van der Waals Radien der äussersten Atome gerade berührt. Diese Kegelwinkel sind für die verwendeten Ligandien zusammen mit der Art der beobachteten Tieftemperaturspektren in Tabelle 13 aufgeführt.

5.2.2. Zur Diskussion der Elektronenspektren

Die Spektren der Assoziat (Fig. 18.) sind kompliziert und eine vollständige Indizierung der Banden infolge des beschränkten Vergleichsmaterials schwierig. Dennoch können einige gesicherte Aussagen gemacht werden.

In den Spektren der Assoziat

Tabelle 13 : Kegelwinkel Θ [42] der verwendeten Phosphine
und Art der Tieftemperaturspektren für R_3PAuX

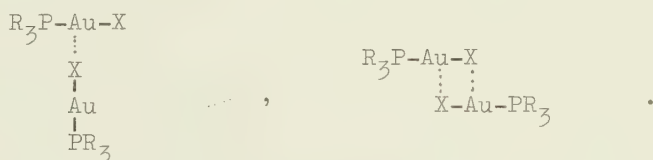
	$(CH_3)_3P$	$(C_2H_5)_3P$	$(i-C_3H_7)_3P$	$(C_6H_{11})_3P$	$[(CH_3)_3C]_3P$
Θ in Grad	118	132	160	170	182
Art des Spektrums	II	II	I	I	I

I : Tieftemperatur-Spektren der einfachen $PAuX$ (Fig. 8.,9.)

II: Tieftemperatur-Spektren der assoziierten $(PAuX)_n$ (Fig. 18.)

treten gegenüber den einfachen $PAuX$ -Spektren zwei neue Absorptionen hinzu. Die erste Assoziatbande liegt vor dem ursprünglichen Spektrum und verschiebt sich vom Chloro-(41,0 kK) zum Bromo-(39,4 kK) und zum Iodokomplex (35,7 kK) etwa wie die übrigen analogen Banden nach rot. Diese Assoziatbande kann je nach Konzentration der Lösung intensiver als alle anderen Absorptionen unterhalb 50 kK werden.

Die einfachsten Möglichkeiten für die Struktur der $(PAuX)_n$ -Assoziate sind :



Die Spektren geben keinen Anlass zur Annahme einer Struktur mit verbrückten Halogeniden; sie liesse sich in den Lösungen bei tiefer Temperatur am ehesten durch ^{35}Cl -Breitlinien NMR überprüfen.

Die beiden oben erwähnten Assoziat-Strukturen lassen eine Störung der $\delta(d)$ -Elektronen im einfachen Molekül R_3PAuX erwarten. Wie wir aus der Interpretation von $H_3CAuP(C_2H_5)_3$ und $NCAuCN^-$ wissen, liegen die δ -energetisch über den σ, π -Elektronen. Die im einfachen $PAuX$ -Chromophor verbotenen $\delta(d) \rightarrow \sigma^+(++)$ - Anregungen werden nun im Assoziat durch die tiefere Lokalsymmetrie erlaubt und können eine grosse Intensität besitzen. Die Assoziatbande 1 kann also einer Anregung des Typs $\delta(d) \rightarrow \sigma^+(++)$ zugeschrieben werden, wobei in das Akzeptor-MO das $(n+1)s$ -AO des Halogens der Nachbarmolekel einmischet.

Zum Vergleich der $(PAuX)_n$ -Assoziat-Spektren wurde der Silberkomplex $[\{ (CH_3)_3C \}_3PAgCl]$ hergestellt und eine Lösung davon in Cyclohexan spektroskopisch untersucht und zwar deshalb, weil bei dieser Verbindung in Benzol und in Chloroform Dampfdruck-osmometrische Messungen [23] auf das Vorliegen eines Dimeren hinweisen. Wie in den Assoziat-Spektren von Gold(I)-Komplexen zeigt das Cyclohexan-Spektrum von $[\{ (CH_3)_3C \}_3PAgCl]_2$ schon bei 240 nm eine erste frühe Absorption, im Gegensatz zum monomeren $[(C_2H_5)_3PAgCl]$ in dessen Spektren wir die erste Absorption bei 205 nm gefunden haben.

An dieser Stelle sei auf die noch folgende Besprechung (Kap. 7.1.3.) von zwei ringförmigen Gold(I)-Komplexen hingewiesen, deren Spektren spezielle intramolekulare Chromophor-Assoziat mit definierter Struktur zu erkennen gestatten.

Die reversible Bildung von molekularen Assoziaten in den Lösungen bei tiefer Temperatur konnte kürzlich auch bei einem neutralen Palladium-Komplex des Typs $Pd(CN)_2(CNC(CH_3)_3)_2$ beobachtet werden. Wiederum liegen die Assoziatbanden (erste Absorption bei 315 nm) vor dem ursprünglichen Spektrum (erste Absorption bei 242 nm) [10].

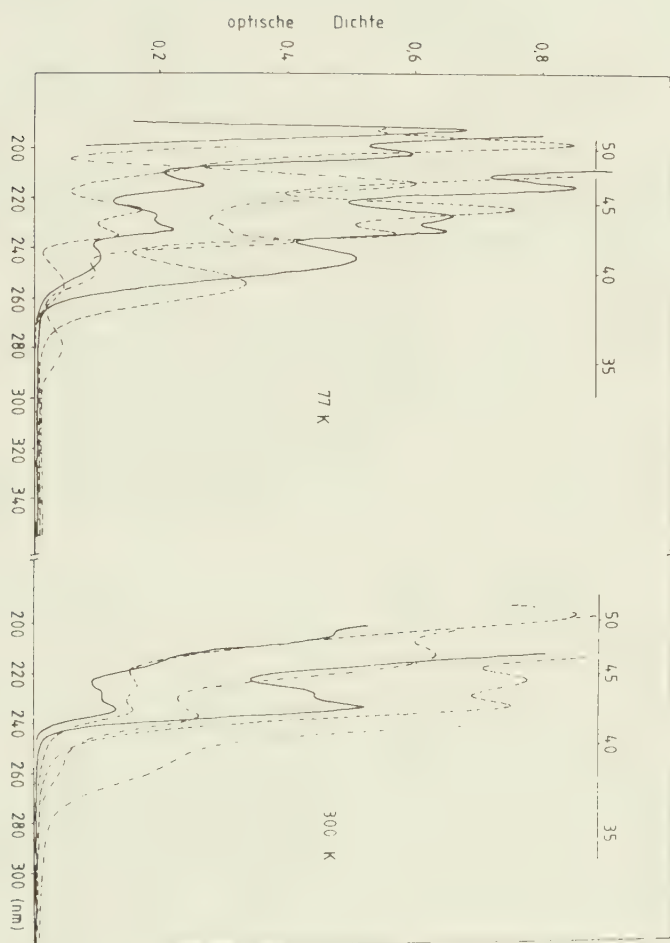


Fig. 18. Extinktionskurven : $(C_2H_5)_3PAuCl$, (—) $2,22 \cdot 10^{-3}M$ und $6,01 \cdot 10^{-4}M$ bei 300 K, $1,55 \cdot 10^{-3}M$ und $7,86 \cdot 10^{-4}M$ bei 77 K; $(C_2H_5)_3PAuBr$, (----) $2,48 \cdot 10^{-3}M$ und $4,96 \cdot 10^{-4}M$ bei 300 K, $1,37 \cdot 10^{-3}M$ und $3,29 \cdot 10^{-4}M$ bei 77 K; $(C_2H_5)_3PAuI$, (-·-·-) $2,26 \cdot 10^{-3}M$ und $4,52 \cdot 10^{-4}M$ bei 300 K, $4,52 \cdot 10^{-4}M$ bei 77 K; in C_2H_5OH , Schichtdicke 1 mm

5.3. Hinweise auf die Störung von einfachen PAuP^+ - Kationen im Festkörper

5.3.1. Einleitung

In Lösung haben Gold(I)-Komplexe nur eine geringe Tendenz zur Ausbildung einer Koordinationszahl grösser als zwei. Dieser allgemeine Befund folgt aus zahlreichen bisher zitierten und eigenen spektroskopischen Untersuchungen und steht im Einklang mit der Besprechung der P_2AuBr -Assoziat, für welche die Bildungskonstanten K von der Grössenordnung 10^2 und somit klein sind im Vergleich zu K -Werten für echte Koordination (z.B. $\text{Hg}^{2+}(\text{EDTA})$ $K \approx 10^{21}$).

Wie aus dem Verhalten in Lösung erwartet werden kann, sind im Festkörper Komplexe mit dreifach koordiniertem Gold(I) selten. Als Beispiele hierfür sind die zwei folgenden Verbindungen bekannt, wobei im zweiten Komplex allerdings kaum eine "echte" Koordination vorliegt.

- Bis(triphenylphosphin)-gold(I)-chlorid hat eine trigonal planare Anordnung mit einem PAuP -Winkel von 132° und einem Au-Cl Abstand von 2,500 Å [43].

- Ein PAuP -Komplex mit Chlorid-Gegenion und dem sterischen rigiden bidentaten 2,11-Bis(triphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren-Liganden weist eine V -Struktur mit einem PAuP -Winkel von 176° und einem Au-Cl - Abstand von 2,818 Å (Summe der Ionenradien = 3,18 Å) auf [44].

Diese beiden Verbindungen enthalten leider aromatische Systeme und sind deshalb - gerade bei Gold(I)-Chromophoren liegen nur wenige Absorptionsbanden bei grösseren Wellenlängen als 200 nm - zur Untersuchung der Elektronenspektren ungeeignet.

Bei dem zur Verbindung Bis(triphenylphosphin)-gold(I)-chlorid analogen Komplex mit Triphenylphosphin deuten einige Hinweise aus den Infrarot- und UV-Spektren auf einen gestörten

PAuP-Chromophor mit koordiniertem Chlorid hin, wie nun besprochen werden soll.

5.3.2. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren einiger Verbindungen der Stöchiometrie $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Anion$ mit Halogenid- und Perchlorat-Anionen untersuchten wir im Bereich von $150-400\text{ cm}^{-1}$ im Festkörper und in Methylenchlorid-Lösung. Die Daten sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Im untersuchten Bereich können intensive Absorptionen auf Metall-Ligand Streckschwingungen zurückgeführt werden. Das Gerüst der schweren Atome P_2AuX lässt bei einer Mikrosymmetrie C_{2v} zwei Streckschwingungen ($2a_1$), drei "in plane" Winkelschwingungen ($a_1, 2b_2$) und eine "out of plane" Schwingung (b_1) erwarten.

Tabelle 14 : Infrarotspektroskopische Daten einiger Komplexe des Typs $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Anion$

Komplexe	Bandenmaxima [cm^{-1}]	
	$\nu(\text{Au-P})$	$\nu(\text{Au-X})$
$[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Cl$		
Festkörper	348s, 343 ^{b)}	292s, 287 ^{b)}
CH_2Cl_2	355	-
$[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Br$		
Festkörper	348s, 343 ^{b)}	-
CH_2Cl_2	350	-
$[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]ClO_4$		
Festkörper	368	-

b) Schulter

Alle in Tabelle 14 aufgeführten Verbindungen und auch das analoge Hexafluoroantimonat-Salz zeigen bei etwa 348 cm^{-1} eine starke Bande. Durch Vergleich mit den bereits früher untersuchten Trimethylphosphin-Komplexen [2] kann sie zur P-Au-Streckschwingung zugeordnet werden.

Das Festkörperspektrum des Chlorid-Salzes zeigt zudem eine Bande bei 292 cm^{-1} mit einer Schulter bei 287 cm^{-1} , die bisher nicht beobachtet wurden. Sowohl die Lage als auch die Aufspaltung sprechen für eine Zuordnung zu der Au-Cl-Streckschwingung. Die Aufspaltung ist - wie bei den R_3PAuCl -Komplexen (Kap. 3.3.) - auf den Au- ^{35}Cl , ^{37}Cl -Isotopeneffekt zurückzuführen, wobei das berechnete Verhältnis der Au- ^{35}Cl - und Au- ^{37}Cl -Streckfrequenzen (bei Annahme gleicher Kraftkonstanten) $\nu_{^{35}\text{Cl}} : \nu_{^{37}\text{Cl}}$ 1,024 beträgt und mit dem gefundenen

Wert von 1,017 innerhalb der Messgenauigkeit gut übereinstimmt.

Die Verschiebung der Au-Cl-Streckschwingungsfrequenz von 356 cm^{-1} im $\text{Au}(\text{Cl})_2^-$ [27] zu 292 cm^{-1} im $[\text{PAuP}]\text{Cl}$ ist typisch für eine Koordinationszahl-Erhöhung, wie aus dem Vergleich zahlreicher Halogenidkomplexe [45] hervorgeht.

Im Bromid-Salz $[\text{PAuP}]\text{Br}$ wird keine Au-Br-Streckschwingung gefunden; sie ist aus dem Vergleich mit den Werten von R_3PAuBr (Tab. 4) bei etwa $180\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. In diesem Wellenzahlenbereich ist das Untergrundgeräusch bereits erheblich und das Auftreten einer Absorption mittlerer Intensität kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Im Perchlorat-Salz ist die Au-P-Streckschwingungsfrequenz nach etwas höherer Energie als im Chlorid-Komplex verschoben. Oberhalb 400 cm^{-1} sind neben ligandinternen Schwingungen auch Perchlorat-interne Banden bei 635 cm^{-1} , 935 cm^{-1} und 1102 cm^{-1} zu erkennen, welche gegenüber der Lage im freien ClO_4^- praktisch unverändert sind. Dies weist auf nicht koordiniertes ClO_4^- hin, denn bei Koordination - z.B. in der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SnClO}_4$ -

werden starke Bandenverschiebungen festgestellt [45].

5.3.3. Festkörperspektren

Die Festkörperspektren der Verbindungen mit dem Kation $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]^+$ und den Anionen Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- und SbF_6^- wurden bei diffuser Reflexion und in Absorption bei dünnen Kristallfilmen gemessen. Eine repräsentative Auswahl dieser Spektren ist in Figur 19 abgebildet. Je nach Art des Anions lassen sich die Komplexe aufgrund ihrer Elektronenspektren in zwei Gruppen gliedern :

- Die Verbindungen mit ClO_4^- - und SbF_6^- -Gegenion zeigen in ihren Festkörperspektren zwei Banden bei 40,8 kK und 47,7 kK und eine Schulter bei 41,7 kK. Abgesehen von einer üblichen, etwas geringeren Auflösung haben diese Festkörperspektren dasselbe Bandensystem wie die Lösungsspektren der einfachen linearen PAuP-Chromophore. Diese Übereinstimmung lässt im Festkörper das Vorliegen von Chromophoren derselben Mikrosymmetrie wie in Lösung erwarten.

- Verbindungen mit Halogenid-Gegenion zeigen Festkörperspektren, die sich durch eine Bande bei tiefer Energie (35 kK im Chlorid-Salz) deutlich von den Spektren des einfachen PAuP-Chromophors unterscheiden (Fig. 19.). Hinsichtlich der frühen Absorption ist eine gewisse Ähnlichkeit der Festkörperspektren mit den Spektren der Ionenassoziate derselben Verbindungen festzustellen, bei welchen in Methylenchlorid und Cyclohexan je nach Konzentration die erste Absorption rotverschoben wird. Diese Veränderungen deuten auf eine graduell zunehmende Störung des PAuP-Chromophors hin.

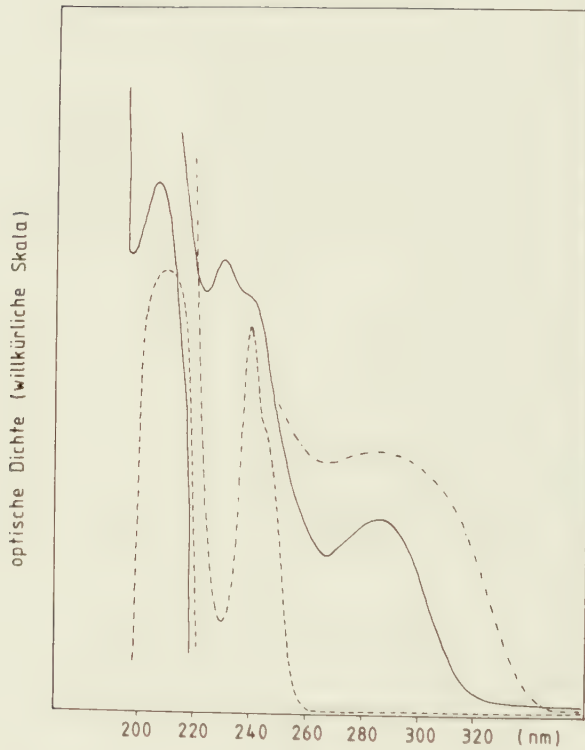


Fig. 19. Festkörperspektren : $[(C_2H_5)_3PAuF(C_2H_5)_3]Cl$,
(—) Kristallfilm auf Quarzplatte, (----) in $BaSO_4$ bei diffuser Reflexion;
 $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]SbF_6$, (----) Kristallfilm auf Quarzplatte

6. Semiempirische Molekülorbital- und Uebergangsmoment-Rechnungen

6.1. Einleitung

Zum besseren Verständnis der Elektronenstruktur wurden von einigen der in dieser Arbeit dargestellten und spektroskopisch untersuchten Gold(I)-Komplexen semiempirische Extended-Hückel-Molekül-Orbital (EHMO)- und Uebergangsmoment-Rechnungen ausgeführt. Im Zusammenhang mit der vorgeschlagenen Indizierung der Elektronenspektren sind diese Modell-Rechnungen in zweifacher Hinsicht interessant.

Erstens gestatten die EHMO-Rechnungen Aussagen über die Zusammensetzung und die relative energetische Lage von stark bindenden MOs zu machen und ergänzen insofern die Information aus den Elektronenspektren. Zweitens kann abgeklärt werden, inwieweit aus EHMO-Rechnungen ermittelte Eigenwerte, Eigenvektoren und Uebergangsmomente für die Interpretation der Spektren von Gold(I)-Komplexen relevant sind.

6.2. Allgemeines zur EHMO - Methode

Wie alle semiempirischen MO-Methoden beruht die EHMO-Methode auf dem LCAO-MO-Modell (Linear Combination of Atomic Orbitals to Molecular Orbitals). Dabei wird angenommen, dass im Molekülorbital die Eigenschaften der Atomorbitale erhalten bleiben.

Ziel der Rechnung ist es, die LCAO-Koeffizienten c_{ki} der Molekülorbitale

$$\Psi_k = \sum_i c_{ik} \phi_i$$

und die Eigenwerte E_k zu bestimmen. Dazu sind folgende Gleichungen zu lösen:

$$\sum_{j=1}^N c_j (H_{ij} - S_{ij} E) = 0 \quad i = 1 \dots N$$

$$|H_{ij} - S_{ij} E| = 0 \quad ,$$

wobei folgende Definitionen benutzt werden :

$$H_{ii} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_i d\tau \quad \text{Coulombintegral}$$

$$H_{ij} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_j d\tau \quad \text{Resonanzintegral}$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad \text{Ueberlappungsintegral} \quad .$$

Zur Lösung des Säkularproblems müssen die H_{ii} , H_{ij} und S_{ij} bekannt sein. Während Ueberlappungsintegrale einfach zu berechnen sind, stellt die Ermittlung von Coulomb- und insbesondere Resonanzintegralen einige Schwierigkeiten. Deshalb werden im EHMO-Modell folgende empirische Werte benutzt:

- H_{ii} -Werte werden den Valenzzustands-Ionisierungsenergien (VSIE) der Atome gleichgesetzt.

- H_{ij} -Integrale werden für zwei Orbitale auf verschiedenen Atomen als Funktion der Ueberlappung der beiden Orbitale und ihrer Stabilität betrachtet. Wolfsberg und Helmholz [46] benutzten erstmals die Näherungsformel

$$H_{ij} = k S_{ij}^{1/2} (H_{ii} + H_{jj}) \quad .$$

In den hier erwähnten Rechnungen wurde eine gewichtete Wolfsberg-Helmholz Formel nach Ammeter et al. [47] verwendet.

6.3. Eingabedaten für die Rechnung

6.3.1. Basisfunktionen

Für die 5d, 6s und 6p Atomorbitale des Goldes wurden die analytisch angenäherten Hermann-Skillmann Hartree-Fock Funktionen von Basch et al. [48] benutzt. Bei allen anderen Atomen (Cl, Br, I, N, C, P) wurden die Valenzorbitale ns und np

als "double zeta" Funktionen von Clementi und Roetti [49] in die Rechnung gegeben. "Double zeta" Funktionen sind angenäherte Roothaan-Hartree-Fock Funktionen, bei denen ein Orbital mit Bahndrehimpulsquantenzahl 1 durch zwei Slater-Funktionen pro Hauptquantenzahl n angenähert werden. Die virtuellen (n+1)s-Atomorbitale wurden bei diesen Atomen mit den von Corrington [50] veröffentlichten "single zeta" Funktionen angenähert.

6.3.2. Valenzzustands-Ionisierungsenergie (VSIE) der leeren (n+1)s-Atomorbitale von Cl, Br, I, C, N, P

Der VSIE-Wert eines Elektrons in einem bestimmten Orbital entspricht der Energie, die aufgebracht werden muss, um es aus dem Atom im betrachteten Valenzzustand zu entfernen. VSIE-Werte für die virtuellen (n+1)s-Atomorbitale wurden aus den Atomspektren [12] der Elemente berechnet. Als Beispiel soll der VSIE-Wert vom 4s-Orbital des Chlors in der angeregten Elektronenkonfiguration ($3s^2 3p^4 4s$) bestimmt werden:

$$E [Cl; I; 3s^2 3p^4 4s; 4s] = I[Cl; I] + E [Cl; II; 3s^2 3p^4] - E [Cl; I; 3s^2 3p^4 4s]$$

$$\begin{aligned} E [Cl; II; 3s^2 3p^4] &= 1/14 [9 \times E(^3P) + 5 \times E(^1D)] \\ &= 1/14 [9 \times 564 + 5 \times 11652] \\ &= 4524,2 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E [Cl; I; 3s^2 3p^4 4s] &= 1/28 [12 \times E(^4P) + 6 \times E(^2P) + 10 \times E(^2D)] \\ &= 1/28 [12 \times 72420,3 + 6 \times 74541 + 10 \times 84117] \\ &\quad - 77052 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$I [Cl; I] = 104991 \text{ cm}^{-1}$$

$I [Cl; I]$ entspricht der Grundzustands-Ionisierungsenergie

des Chloratoms, $E [\text{Cl}; \text{I}; 3s^2 3p^4 4s]$ ist die gemittelte Termenergie der ersten angeregten Konfiguration im Chloratom und $E [\text{Cl}; \text{II}; 3s^2 3p^4]$ bedeutet die gemittelte Termenergie des Grundzustandes des Cl^+ -Ions. Die Termwerte für Cl I haben als Bezugspunkt den Schwellenwert des Kontinuums von Cl I. Die Gewichtungsfaktoren in den gemittelten Termenergien für die beiden Konfigurationen sind gleich der totalen Entartung (Spin x Bahn) des Termes. Dabei sind die Termwerte vorher über ihre J-Komponenten gewichtet worden.

Mit den obigen Werten ergibt sich der VSIE-Wert von 4s im Chloratom zu:

$$\begin{aligned} E [\text{Cl}; \text{I}; 3s^2 3p^4 4s; 4s] &= 104,991 + 4,524 - 77,052 \\ &= 32,463 \text{ kK} \end{aligned}$$

Für die anderen erwähnten Atome wurden die analog bestimmten VSIE-Werte der (n+1)s-Orbitale in den Kapiteln 2.5.2. und 3.6.2. bereits aufgeführt.

6.3.3. Kernkoordinaten

Es wurden für die Bindungsabstände folgende Werte aus Kristallstrukturanalysen benutzt:

Au-Cl = 2,28 A	[51]
Au-Br = 2,35 A	[51]
Au-C = 2,12 A	[8]
Au-N = 2,068 A	[19]
Au-P = 2,32 A	[16]

Für IAuI^- waren keine Kristallstrukturdaten erhältlich, und es wurde für die Rechnung ein Au-I - Abstand von 2,4 A benutzt, da mit dem aus dem Verhältnis der Ionenradien der Halogenide ermittelten Wert von 2,53 A eine negative totale Überlappungspopulation erhalten wurde.

Im Molekül-Kation $[(\text{PC}_3)_3\text{FAuP}(\text{CH}_3)_3]^+$ mit linearem PAuP-Gerüst wurde in Bezug auf die beiden PC_3 -Gruppen sowohl

eine gestaffelte als auch eine ekliptische Konformation gewählt. Für das Trimethylphosphin wurden die Bindungsabstände und -winkel aus Elektronenbeugungsdaten entnommen [52].

6.4. Resultate

Für die wichtigsten Vertreter der untersuchten Komplexe werden im folgenden die berechneten relativen Bandenlagen und Oszillatorstärken diskutiert. Die Oszillatorstärken wurden aus den Dipolstärken D mit Hilfe der Beziehung

$$\begin{aligned} f &= (8\pi^2 mc / 3h) G \nu D \\ &= 1,096 \cdot 10^{11} G \nu D \end{aligned}$$

bestimmt [3], wobei ν die berechnete Orbitalenergiedifferenz in Wellenzahlen und G ein Entartungsfaktor bedeuten. G entspricht der Zahl von entarteten Akzeptororbitalen mit denen ein beliebiges Donororbital kombiniert werden kann. Somit liegt G in allen Molekülen zwischen 1 und 3. Für die hier untersuchten linearen Moleküle ist in Absorption $G=2$ für $\sigma \rightarrow \pi$ und $G=1$ für alle anderen Anregungen ($\sigma \rightarrow \sigma$, $\pi \rightarrow \pi$, $\delta \rightarrow \pi$, $\pi \rightarrow \delta$ und $\pi \rightarrow \sigma$).

In den folgenden Abschnitten ist die Benennung und Numerierung der MOs wie in den entsprechenden qualitativen MO-Schemata von Kapitel 2 bis 4 gewählt.

6.4.1. BrAuBr⁻

Als Vertreter der Dihalogenoaurat(I)-Komplexe dient im folgenden der Bromokomplex zur Diskussion der EHMO-Resultate. In Figur 20a sind die berechneten MO-Energien für BrAuBr⁻ aufgetragen. Die MOs $2\pi_g$, $3\sigma_g$ haben grosse Koeffizienten c_k vor den entsprechenden 5d Atomorbitalen des Goldes ($[c_k^2]=0,94$, $[c_k^2]=0,85$) und das MO $1\delta_g$ hat aus Symmetrie-

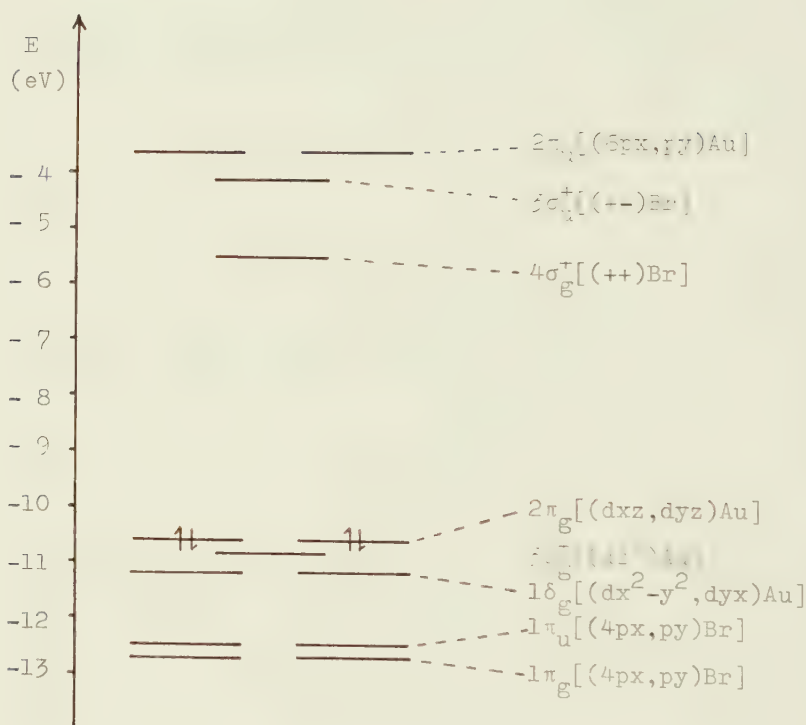


Fig. 20a. Energieniveaux-Schema für BrAuBr^- mit den Daten aus der EHMO-Rechnung

gründen reinen 5d-Charakter. Die gesamte 5d-Aufspaltung ist klein (etwa 4 kK), was auf den Rumpfelektronen-Charakter der 5d-Elektronen des Goldes hinweist. Das auf Grund der Indizierung der Spektren besprochene spz-6s-Bindungsmodell wird im EHMO-Modell durch eine Analyse der Ueberlappungspopulationen in den vier tiefsten σ -MOs (Tab.9) bestätigt, welche eine starke Bindungsbeteiligung der 6s- und 6pz-Atomorbitale des Goldes ergibt. Dadurch werden die beiden

MOs $5\sigma_g^+(6s)$ und $4\sigma_u^+(6pz)$ stark antibindend angehoben (mit Orbitalenergie-Differenzen $\delta-5\sigma_g^+$ und $\delta-4\sigma_u^+$ viel grösser als das Ionisierungspotential von 9,22 eV für Au(O)) und kommen als Akzeptororbitale für Elektronenanregungen nicht in Frage.

Wie aufgrund qualitativer Argumente erwartet werden kann, wird das $2\pi_g$ -MO vom Chloro- (-10,79 eV) zum Bromo- (-10,63 eV) und Iodokomplex (-9,98 eV) energetisch angehoben, was auf die zunehmende Wechselwirkung mit der $1\pi_g(X)$ -Kombination zurückgeführt werden kann.

Die berechneten Bandenlagen und Oszillatorstärken sind für BrAuBr^- in der folgenden Figur 20b wiedergegeben. Verbotene Uebergänge sind mit gestrichelten Linien eingezeichnet. Ihre relativen Intensitäten wurden durch leichtes Abwinkeln der Moleküle bestimmt, sind aber im Diagramm nicht eingezeichnet.

Bei Berücksichtigung der 5s-Orbitale am Bromidliganden sind aufgrund der Rechnung als erste Absorptionen im Spektrum bei kleiner Energie drei verbotene d-Anregungen zum $4\sigma_g^+$ - und als nächste Banden die beiden erlaubten d-Anregungen zum $3\sigma_u^+$ -MO zu erwarten.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass Unterschiede in der elektronischen Wechselwirkung für $d \rightarrow \sigma_g^+(++)$ und $d \rightarrow \sigma_u^+(+-)$ vernachlässigbar sind, können die berechneten und beobachteten relativen Bandenlagen verglichen werden. Für die verbotenen und die erlaubten inversen ETs sind die entsprechenden Uebergangsenergien in Tabelle 15a aufgeführt.

Der energetische Abstand der verbotenen und der erlaubten inversen ETs beim Gang vom Cl- zum Br- und zum I-Komplex ist laut Indizierung (Tab.10) der Spektren 7,4 kK, 8,3 kK und 8,2 kK und aufgrund der Rechnung 10,1 kK, 11,3 kK beziehungsweise 9,8 kK. In den verschiedenen Halogenidkomplexen werden die ähnlichen $\sigma_g^+(++)$ - $\sigma_u^+(+-)$ - Aufspaltungen aus der Indizierung durch das EHMO-Modell qualitativ bestätigt, wobei allerdings die Rechnung

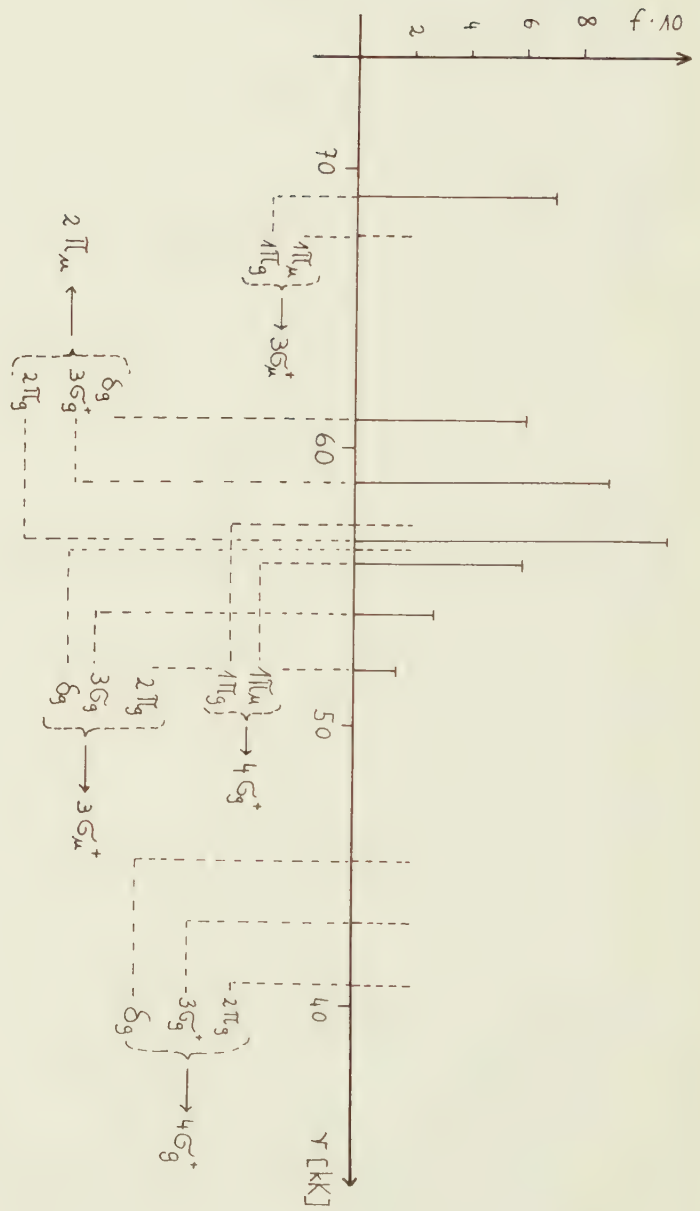


Fig. 20b. Berechnete Oszillatorstärken f und Übergangsenergien γ für BrAuBr^-

Tabelle 15a : Uebergangsenergien für die inversen ETs
 $d \rightarrow \sigma_g^+(++)$, $\sigma_u^+(+-)$ in $XAuX^-$ aus der Interpretation
 und der EHMO-Rechnung (Werte in kK)

Uebergang	ClAuCl ⁻	BrAuBr ⁻	IAuI ⁻
$\delta_g, 3\sigma_g^+, 2\pi_g \rightarrow 4\sigma_g^+(++)$			

Zuordnung in Tab.10	40,5	38,9	37,9
EHMO	38,9	41,0	32,7
$3\sigma_g^+, 2\pi_g \rightarrow 3\sigma_u^+(+-)$			

Zuordnung in Tab.10	47,9	47,2	46,1
EHMO	49,0	52,3	42,5

die Uebergänge im Chlorokomplex bei tieferer Energie als im Bromokomplex plaziert, was für analoge Anregungen aufgrund der Erfahrung unzulässig ist.

In die energetische Nähe der $3\sigma_g^+, 2\pi_g \rightarrow 3\sigma_u^+$ - Anregungen kommen im EHMO-Modell halogenidinterne Uebergänge der Art $1\pi_u(X), 1\pi_g(X) \rightarrow 4\sigma_g^+(++)$ zu liegen. Für einen Vergleich sind die Uebergangsenergien der ersten erlaubten ligandinternen Anregung aus Rechnung und Indizierung zusammen mit der gewichteten Termenergie $E[X; I; ns^2 np^4 (n+1)s]$ der Halogene in Tabelle 15b zusammengestellt.

Die relativen Bandenlagen der $1\pi_u \rightarrow 4\sigma_g^+$ - Anregung in den $XAuX^-$ -Komplexen aus der vorgeschlagenen Interpretation der Spektren und den EHMO-Rechnungen sind ähnlich; die Unterschiede können auf verschiedene Elektronenwechselwirkungen zurückgeführt werden. Der Vergleich mit den gemittelten Termenergien der ersten

Tabelle 15b : Uebergangsenergien für die halogenidinterne Anregung $1\pi_u \rightarrow 4\sigma_g^+$ aus der Interpretation und aus der EHMO-Rechnung (Werte in kK)

	ClAuCl ⁻	BrAuBr ⁻	IAuI ⁻
Zuordnung in Tab.10	51,1	45,5	40,7
$\nu_{Cl}:\nu_{Br}:\nu_I$	1,26	1,12	1,00
EHMO	60,9	56,1	48,5
$\nu_{Cl}:\nu_{Br}:\nu_I$	1,32	1,16	1,00
	Cl	Br	I
$E[X;I;ns^2np^4(n+1)s]$			
aus Atomspektren [12]*	77,052	70,473	60,762
$\nu_{Cl}:\nu_{Br}:\nu_I$	1,27	1,16	1,00

* Als Bezugspunkt wurde der Grundterm $^2P_{3/2}^o (ns^2np^5)$ Null gesetzt.

angeregten Konfiguration im Atom beruht auf der Annahme ähnlicher Ladungsverteilungen in den XAuX⁻-Komplexen, was aufgrund der Populationsanalysen näherungsweise zutrifft (totale gross Population auf den Atomen X in XAuX⁻: Cl(-0,505, Br(-0,474) und I(-0,482)).

6.4.2. NCAuCN⁻

Ein Ausschnitt des berechneten Energieniveaux-Schema von NCAuCN⁻ ist in der folgenden Figur 21a wiedergegeben.

Das oberste besetzte Orbital $2\sigma_{cr}^+$ hat vor dem $5dz^2$ -AO des Goldes einen grossen Koeffizienten [$(c_k)^2=0,84$] und liegt energetisch nur wenig (1,88 kK) über

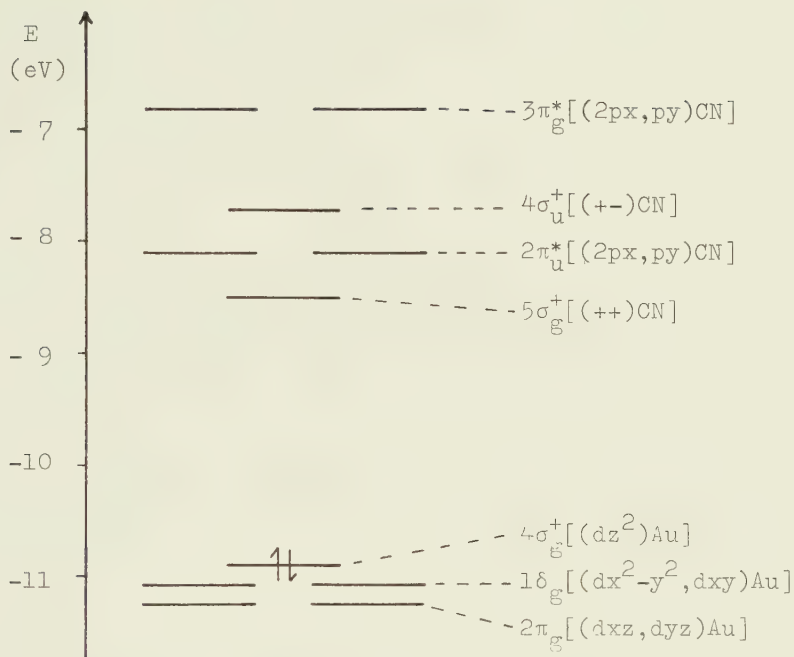


Fig. 21a. Energieniveaux-Schema für NCAuCN⁻ mit den Daten aus der EHMO-Rechnung

der aus Symmetriegründen nichtbindenden δ_g -Kombination. $2\pi_g$ wird durch Mischung mit der antibindenden $3\pi_g$ -Kombination gegenüber δ_g energetisch etwas stabilisiert (1,55 kK). Daraus resultiert - aus der EHMO-Rechnung - eine kleine Gesamtaufspaltung der 5d-Elektronen. Dieser Befund steht im Einklang mit der vorgeschlagenen Interpretation der Elektronenspektren und wird zudem durch das Photoelektronenspektrum des zu NCAuCN⁻ isostrukturellen und isoelektronischen NCHgCN [53] gestützt.

Die nächst tieferen besetzten MOs liegen etwa 2,2 eV unter der $2\pi_g$ -Kombination und haben aufgrund der Populations-

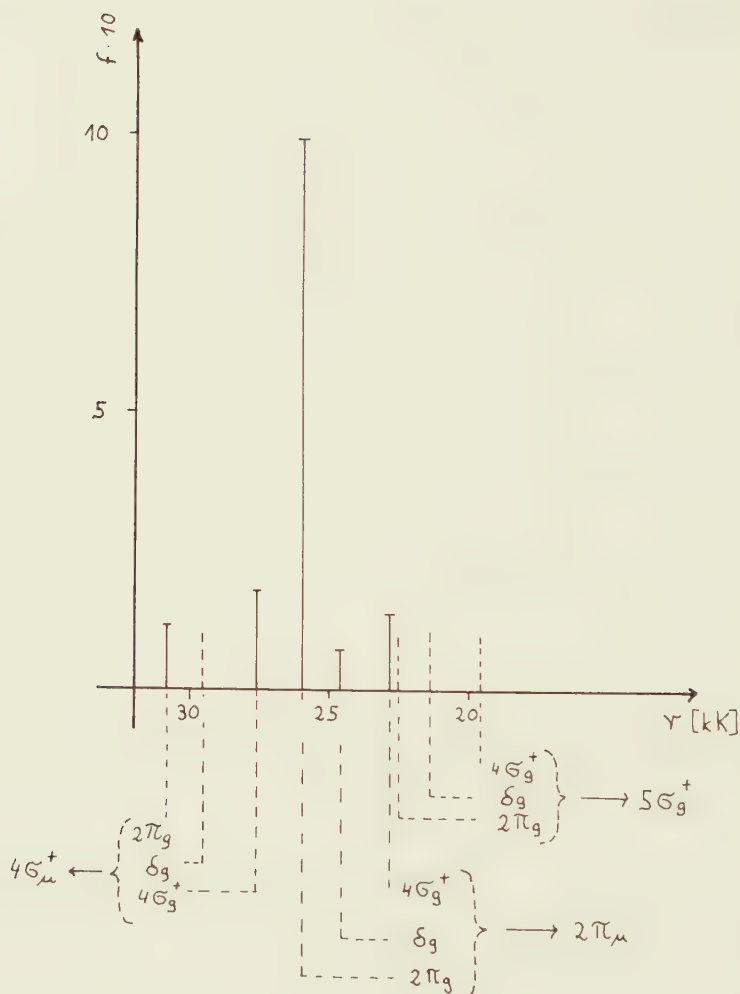


Fig. 21b. Berechnete Oszillatorstärken f und Uebergangsenergien ν für $NCAuCN^-$

analyse Au-C bindenden Charakter. Das tiefste unbesetzte MO ist - bei Berücksichtigung des $3s$ AOs von Kohlenstoff - die

$5\sigma_g^+$ -Kombination, die in geringem energetischen Abstand von dem ersten antibindenden π^* -MO mit vorwiegend Cyanidligand-Charakter gefolgt wird.

Die berechneten Oszillatorstärken und Uebergangsenergien für NCAuCN^- sind in der obigen Figur 21b graphisch zusammengestellt.

Das Verhältnis der Uebergangsenergien $\nu_1:\nu_2:\nu_3$ der ersten d-Elektronenanregung zu den drei Akzeptororbitalen $5\sigma_g^+$, $2\pi_u$, $4\sigma_u^+$ beträgt laut Interpretation der Spektren 1,00 : 1,13 : 1,20 und aufgrund der Rechnung 1,00 : 1,16 : 1,41. Wenn auch die relativen Bandenlagen etwas verschoben sind, so lässt sich doch eine qualitative Uebereinstimmung zwischen Bandenzuordnung und Rechnung feststellen: sowohl die Indizierung als auch die Rechnung lassen inverse ETs zum $\pi^*(\text{CN})$ -MO vor analogen Uebergängen zu $\sigma_u^+(\text{+})$ erwarten.

6.4.3. $[(\text{CH}_3)_3\text{PAuP}(\text{CH}_3)_3]^+$

Als Vertreter der Verbindungen mit PAuP-Chromophor wurde für die EHMO-Rechnung das Bis(trimethylphosphin)-gold(I)-Kation ausgewählt. Die noch folgende Figur 22a enthält einen Ausschnitt aus dem Energieniveaux-Schema.

Wie in den bisher besprochenen Beispielen gibt auch hier die Rechnung eine nur kleine Aufspaltung der MOs mit vorwiegend 5d-Charakter und eine grosse Bindungsbeteiligung der 6s, 6pz-Orbitale des Zentralions.

Bei Berücksichtigung der 4s-AOs von Phosphor resultiert aus der Rechnung für die tiefsten Akzeptororbitale die Reihenfolge der MO-Energien von $3\sigma_g^+ < 2\sigma_u^+ < \pi_u$. Die π_u -Kombination ist vorwiegend aus 6px, py(Au)-Orbitalen aufgebaut und wird energetisch gegenüber der Lage im Goldatom geringfügig stabilisiert.

Das "berechnete Spektrum" ist in Figur 22b zu sehen. Wie bei

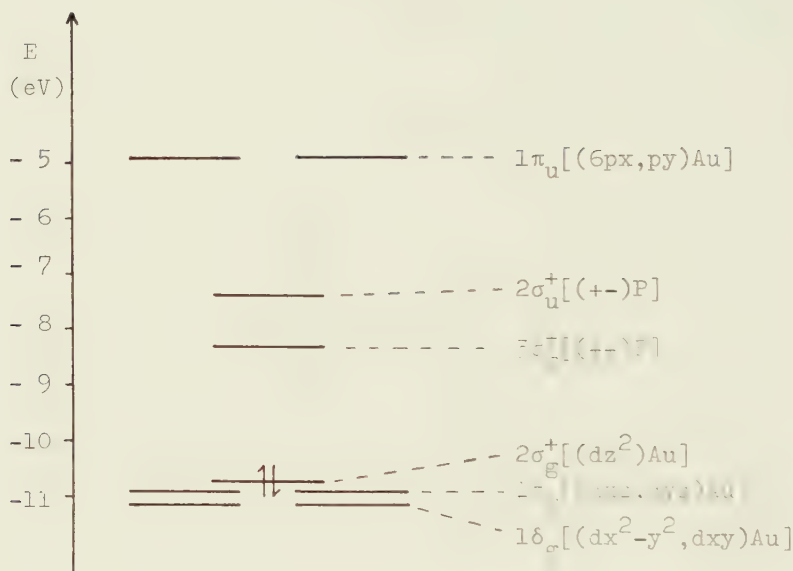


Fig. 22a. Energieniveaux-Schema für $[(CH_3)_3PAuP(CH_3)_3]^+$ mit den Daten der EHMO-Rechnung

den anderen Gold(I)-Komplexen lassen sich die Resultate der Rechnung mit den vorliegenden Daten relativ zu den Spektren nur dann qualitativ korrelieren, wenn die tiefsten virtuellen Orbitale am nächsten Ligandatomb im verwendeten Basissatz berücksichtigt werden.

Das Verhältnis der Uebergangsenergien $v_1:v_2$ der ersten d-Elektronenanregung zu den nichtentarteten $3\sigma_g^+$, $2\sigma_u^+$ Akzeptororbitalen beträgt laut Indizierung 1 : 1,17 und laut Rechnung 1 : 1,33. In Uebereinstimmung mit den relativen Bandenlagen und Intensitätsverhältnissen aus der Rechnung können goldinterne Anregungen zu $1\pi_u$ in den Spektren bis 50 kK nicht gefunden werden.

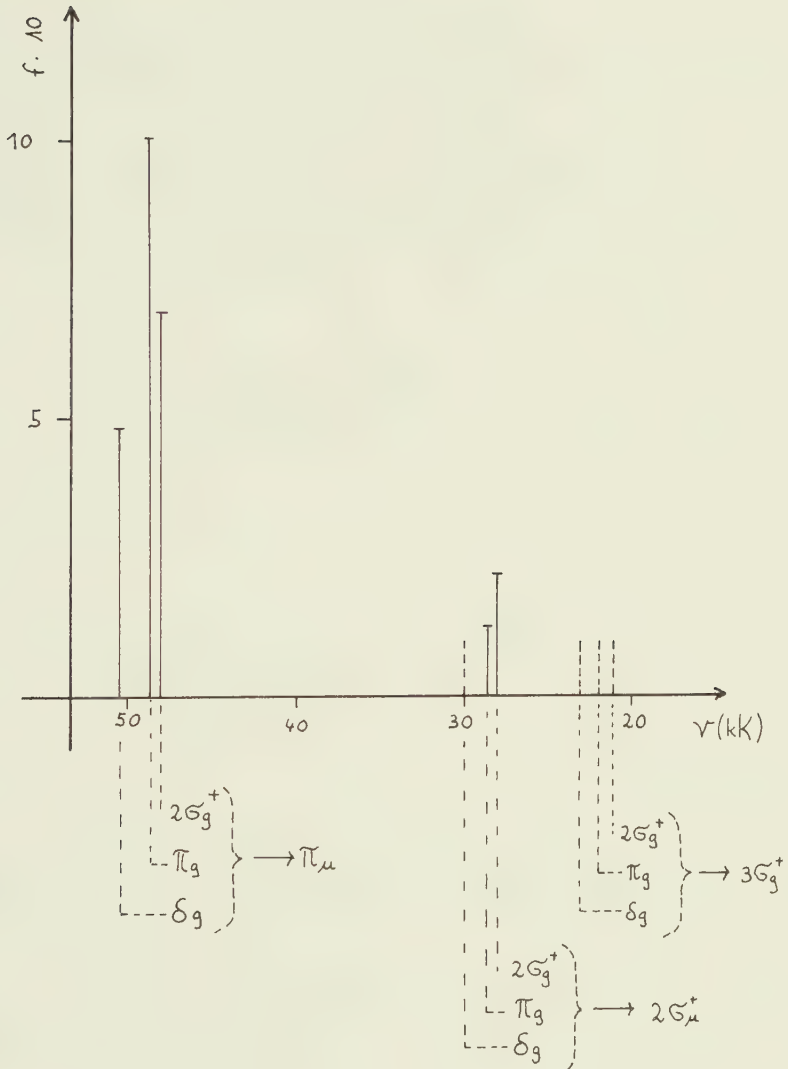


Fig. 22b. Berechnete Oszillatorstärken f und Uebergangsenergien ν für $[(\text{CH}_3)_3\text{PAuP}(\text{CH}_3)_3]^+$

Wie diese Beispiele gezeigt haben, vermag das EHMO-Modell die Bindungsverhältnisse in den Gold(I)-Komplexen qualitativ korrekt wiederzugeben. Zur quantitativen Erfassung der Interpretation der Elektronenspektren eignet sich aber die Einelektronen-MO-Näherung erwartungsgemäss nur wenig. Relative Bandenlagen und Intensitäten lassen sich jedoch näherungsweise richtig beschreiben. Dabei müssen an den nächsten Ligandatomen die tiefsten virtuellen Orbitale berücksichtigt werden.

Für einige weitere elektronenspektroskopisch untersuchte Gold(I)-Komplexe sind die Resultate der EHMO-Rechnungen im folgenden Kapitel tabellarisch zusammengestellt.

6.4.4. $(\text{CH}_3)_3\text{PAuX}$ - Komplexe

In diesem Kapitel werden für die $(\text{CH}_3)_3\text{PAuX}$ -Komplexe mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- und CH_3^- Eigenwerte und Dipolstärken aus den EHMO-Rechnungen in tabellenform aufgeführt:

1) $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}$

Rasse	MO-Zusammensetzung	Eigenwerte (eV)
2π	$6p_x, p_y$ (Au)	-4,500
$3\sigma^+ (+-)$	$c_k^2(4s\text{Cl})=0,72$, $c_k^2(4s\text{P})=0,03$	-5,551
$2\sigma^+ (++)$	$c_k^2(4s\text{P})=0,42$, $c_k^2(4s\text{Cl})=0,01$	-8,017
1π	$5dxz, yz$ (Au)	-10,868
$1\sigma^+$	$5dz^2$ (Au)	-10,887
1δ	$5dx^2-y^2, xy$ (Au)	-11,150

$$|\langle \psi_a | \vec{r} | \psi_b \rangle|^2 \cdot 10^3 \text{ [A}^2\text{]}$$

$\psi_a \backslash \psi_b$	$2\sigma^+(++)$	$3\sigma^+(+-)$	2π
1π	17,5	48,3	1750
$1\sigma^+$	0,02	46,2	1320
1δ	~ 0	~ 0	880

b) $(\text{CH}_3)_3\text{PAuBr}$

Rasse	MO-Zusammensetzung	Eigenwerte (eV)
2π	$6p_x, p_y \text{ (Au)}$	-4,339
$3\sigma^+(+-)$	$c_k^2(5s\text{Br})=0,55, c_k^2(4s\text{P})=0,02$	-4,850
$2\sigma^+(++)$	$c_k^2(4s\text{P})=0,42, c_k^2(5s\text{Br})=0,004$	-8,010
1π	$5d_{xz}, yz \text{ (Au)}$	-10,818
$1\sigma^+$	$5d_z^2 \text{ (Au)}$	-10,919
1δ	$5d_{x^2-y^2}, xy \text{ (Au)}$	-11,150

$$|\langle \psi_a | \vec{r} | \psi_b \rangle|^2 \cdot 10^3 \text{ [A}^2\text{]}$$

$\psi_a \backslash \psi_b$	$2\sigma^+(++)$	$3\sigma^+(+-)$	2π
1π	4,6	62,7	1940
$1\sigma^+$	~ 0	41,5	1310
1δ	0,023	~ 0	890

c) $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCH}_3$

Rasse	MO-Zusammensetzung	Eigenwerte (eV)
2π	$6p_x, p_y$ (Au)	-11,791
$3\sigma^+ (+-)$	$c_k^2(3sC)=0,84, c_k^2(4sP)=0,02$	-4,896
$2\sigma^+ (++)$	$c_k^2(4sP)=0,43, c_k^2(3sC)=0,01$	-7,956
1π	$5d_{xz}, yz$ (Au)	-10,818
$1\sigma^+$	$5d_z^2$ (Au)	-10,919
1δ	$5d_{x^2-y^2}, xy$ (Au)	-11,111

$$|\langle \psi_a | \vec{r} | \psi_b \rangle|^2$$

7. Präparativer Teil

7.1. Darstellung der Komplexe

In diesem Kapitel wird in erster Linie über die Darstellung einiger neuer Gold(I)-Verbindungen berichtet. Zudem werden ergänzende Anregungen zur Präparation schon früher bekannter Komplexe gemacht. In diesem Zusammenhang sei hier auf kürzlich veröffentlichte zusammenfassende Berichte zur Goldchemie von H.Schmidbaur [54] und R.J.Puddephatt [51] hingewiesen.

Die Experimente wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Reaktionsgefäße waren entsprechend vorbehandelt. Die analytischen Daten der hergestellten Komplexe sind in der Tabelle 16 aufgeführt.

- Goldmetall, Tetrachlorogoldsäure ($\text{HAuCl}_4\text{.aq}$) und Gold(I)-cyanid wurden von der Firma Fluka gekauft.

- Die meisten organischen Phosphine konnten in genügender Reinheit von der Firma Strem bezogen werden.

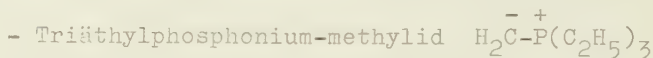
- Trimethylphosphin wurde über eine Grignard-Reaktion mit Phosphortrichlorid und in besserer Ausbeute aus Triphenylphosphit und Methylmagnesiumiodid [55] erhalten. Zur Aufbewahrung dieses tiefsiedenden Phosphins eignet sich der Komplex $[\text{IAgP}(\text{CH}_3)_3]_4$, der stabil und beinahe geruchlos ist und aus welchem der Ligand durch thermische Zersetzung freigesetzt werden kann.

- Bis 1,2(dimethylphosphino)-äthan (DMPE) wurde mir freundlicherweise von Herrn H.Spring zur Verfügung gestellt.

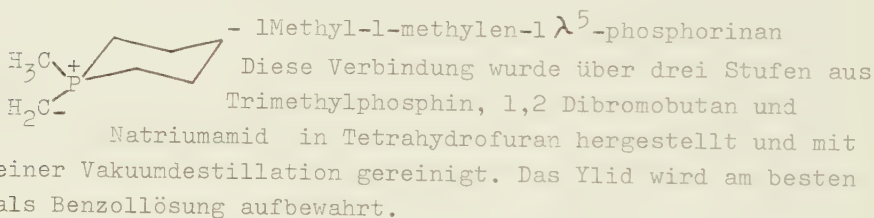
- Amine von der Firma Fluka wurden durch sorgfältige Destillation unter Stickstoff vor Gebrauch gereinigt.

- Methyllithium (Fa. Merck) in Äther wurde von gebildetem LiOH abgetrennt. Die Konzentration wurde durch Titration mit 0,1n H_2SO_4 und Bromthymolblau als Indikator bestimmt.

Phosphor-Ylide wurden nach Literaturvorschriften [56],[57] synthetisiert :



Durch Einleiten von Methylbromid in eine benzolische Lösung von Triäthylphosphin wird das Phosphoniumsalz mit NaNH_2 deprotoniert und das Ylid ohne Abtrennung des entstandenen NaBr (Fritte verstopft leicht) durch Destillation isoliert. Das an Luft selbstentzündliche Produkt wurde nach der Herstellung sofort zur Bildung der Komplexe benutzt.



7.1.1. Trialkylphosphin-gold(I)-halogenide

Die Verbindungen dieses Typs wurden nach Variationen der klassischen Arbeitsvorschriften von A.Cahours und H.Gal [58], M.Levi-Malvano [59] und F.G.Mann [21],[60] hergestellt.

Es folgen typische Darstellungsmethoden anhand einiger neuer, repräsentativer Beispiele:



Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 400 mg (1 mmol) $\text{HAuCl}_4\cdot\text{aq}$ in Aethanol werden langsam unter Rühren 337 mg (2,1 mmol) $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ in 10 ml des gleichen Lösungsmittels getropft. Der zunächst gebildete karamellfarbene Niederschlag entfärbt sich beim Aufwärmen nach etwa 2 Stunden. Jetzt wird mit Wasser verdünnt, abgekühlt, der Niederschlag filtriert und das Produkt nach dem Waschen mit Wasser im

Vakuum getrocknet. Aus Methylenchlorid-Aether werden farblose Nadeln erhalten. Löslich in Aethanol, Aceton, Methylenchlorid und Chloroform. Smp.: 191-192°C

b) $(i-C_3H_7)_3PAuBr$

Dieses Produkt wurde auf zwei Wegen erhalten:

A : Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 463 mg (1,2 mmol) $HAuCl_4 \cdot aq$ in einem Aethanol-Wasser Gemisch werden 860 mg (7,2 mmol) KBr in 10 ml Wasser zugegeben. Zu dieser purpurroten Lösung werden langsam 404 mg (2,5 mmol) des Phosphins in 5 ml Aethanol zugetropft und gerührt. Ueber Nacht verfärbt sich der zunächst gebildete tiefrote Niederschlag rosarot. Es wird eine Stunde bei 50°C gerührt, dann abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Aus Aceton-Hexan umkristallisiert werden farblose Nadeln, löslich in Aceton, Aethanol, Acetonitril, Methylenchlorid und Chloroform erhalten. Smp.: 198-199°C

B : Zu einer Lösung von 400 mg (1 mmol) $HAuCl_4 \cdot aq$ in einem wasserfreiem Aceton-Aethanol Gemisch werden 521 mg (6 mmol) LiBr in Aceton zugetropft. Die zunächst gelbe Lösung wird unter Rühren bei 40°C vorerst tiefrot und entfärbt sich vollständig nach etwa 40 Minuten unter Bildung von $BrAuBr^-$ und Bromaceton. Jetzt werden 176 mg (1,1 mmol) des Phosphins zugegeben, das Reaktionsgemisch nach weiterem Rühren bei 40°C abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Das Produkt wird wie unter A aufgearbeitet.

Diese Reduktion von Gold(III)-Komplexen mit Aceton eignet sich besonders für die Darstellung von $(cy-C_6H_{11})_3PAuBr$. Die Zugabe des Phosphins in Methylenchlorid zur farblosen Lösung von Dibromoaurat(I) bewirkt sofortiges Ausfallen des Produktes in guter Ausbeute.

c) $(i-C_3H_7)_3PAuI$

analog zu b), Weg A. Das schwarze Zwischenprodukt (AuI_4^-) färbt sich unter Zusatz von Tri-isopropylphosphin unter Rückfluss grün und reagiert über Nacht zum farblosen Produkt. Aus Aceton-Hexan umkristallisiert werden farblose Nadeln löslich in Aceton, Methylenchlorid, Acetonitril und Alkoholen erhalten. Smp.: $174-176^\circ C$

d) $(CH_3)_3PAuCl$

analog a) mit folgender Variation : Reaktionsgemisch nicht mit Wasser verdünnen, sondern einengen und mit Methylenchlorid extrahieren. Aus Aceton-Methanol umkristallisiert.

e) $(CH_3)_3PAuBr$

analog b), Weg A. Aus Aceton umkristallisiert.

f) $(CH_3)_3PAuI$

analog c). Aus Methylenchlorid-Aether umkristallisiert.

g) $(C_2H_5)_3PAuCl$

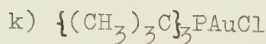
analog a). Aus Aethanol-Wasser umkristallisiert.

h) $(C_2H_5)_3PAuBr$

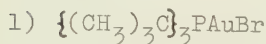
analog b), Weg A.

i) $(C_2H_5)_3PAuI$

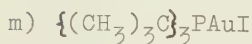
analog c)



analog a). Aus Methylenchlorid-Pentan umkristallisiert.



analog b), Weg B.



analog c)



analog a)



analog b), Weg B. Der farblose Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Methylenchlorid aufgenommen und mit Zusatz von Pentan kristallisiert.



Der entsprechende Chlorokomplex n) wird in peroxidfreiem Tetrahydrofuran gelöst, mit einem dreifachen Ueberschuss an LiI rückflussiert und das entstandene LiCl abgetrennt. Aus Aceton-Methylenchlorid umkristallisiert.

7.1.2. Salze mit Bis(trialkylphosphin)-gold(I)-,
Bis(tert.-butylamin)-gold(I)- und Bis(piperidin)-
gold(I)-Kationen

a) $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Cl$

Zu 200 mg (0,57 mmol) $(C_2H_5)_3PAuCl$ in 5 ml Aethanol werden 67,4 mg (0,57 mmol) $(C_2H_5)_3P$ im selben Lösungsmittel zugegeben, zwei Stunden gerührt und danach vorsichtig eingeengt. Aus Aethanol-Aceton werden rhomboedrische Kristalle erhalten. Smp.: 115-120°C

b) $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]Br$

analog a)

c) $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]I$

analog a)

d) $[(C_2H_5)_3PAuP(C_2H_5)_3]SbF_6$

Zu einer Lösung von 107 mg (0,23 mmol) a) in 5 ml Aethanol werden unter Rühren 102 mg (0,30 mmol) $AgSbF_6$ in 8 ml Aethanol zugegeben. Es folgt ein fälliger Niederschlag von $AgCl$ aus. Nach 1 Stunde Rühren unter Lichtausschluss werden etwa 39 mg $AgCl$ abgetrennt (91%), dann vorsichtig eingeengt und mit Wasser abgeschiedenes $AgSbF_6$ und nicht umgesetztes Edukt a) zu trennen. Aus Aethanol-Wasser werden farblose Nadeln erhalten. Smp.: 85-86°C



analog d), wobei ein etwas grösserer Ueberschuss des Silber-
salzes ($AgClO_4$) verwendet wird. Nach einer Stunde Rühren im
Dunkeln bei $40^\circ C$ wird mit Aktivkohle versetzt und filtriert.



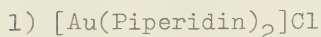
analog a), b), c)



205 mg (0,70 mmol) $(CH_3)_2SAuCl$ werden in 7 ml Methylenchlorid
gelöst und bei $0^\circ C$ mit 3 ml frisch destilliertem Amin
versetzt. Sofort fällt ein weisser Festkörper aus. Die
Fällung wird mit Pentan vervollständigt, nach 30 Minuten
Rühren das Produkt abfiltriert und mit Aether und Pentan
gründlich gewaschen. Alle Arbeiten wurden bei gedämpftem
Rotlicht durchgeführt.



Der Komplex i) wird in Methanol gelöst und unter Licht-
ausschluss mit der äquimolaren Menge $AgSbF_6$ im selben
Lösungsmittel versetzt. Nach Zusatz von Aktivkohle wird ab-
gefrittet und etwas eingeeengt. Die farblosen Kristalle zer-
setzen sich bei etwa $110^\circ C$ und sind wie auch die Ver-
bindung i) lichtempfindlich.



analog i)

7.1.3. Dimeres Bis[(1,2 dimethylphosphino)-äthan]-gold(I)-dichlorid-dihydrat

Bei der Umsetzung von $(C_2H_5)_3PAuCl$ oder $(C_6H_5)_3PAuCl$ in Benzol mit einer äquimolaren Menge des Diphosphins DMPE $[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2]$ unter Stickstoff entsteht sofort eine weisse Fällung. Nach der Umkristallisation aus Aceton-Methanol werden farblose würfelförmige Kristalle mit den folgenden Eigenschaften erhalten :

- Mikroanalyse: C(18,03%), H(4,54%)
- Thermogravimetrie: 4,27% Gewichtsverlust bei 130°C
- Leitfähigkeit in Wasser: 1:1 Elektrolyt (Figur 23); Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_0 ist gleich $111,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}$.
- $^1H\{^{31}P\}$ -NMR (D_3COD , TMS):
 (CH_2) : 2,44 ppm, s, 4H
 (CH_3) : 1,75 ppm, s, 12H
- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (D_2O , 85% H_3PO_4):
 Singulett, $\delta_{\text{Komplex}} = 13,3 \text{ ppm}$
 $\delta_{\text{Ligand}} = 49,4 \text{ ppm [61]}$
- IR: Absorption durch Kristallwasser bei 3200, 1650 und 880 cm^{-1} .
- UV: Lösungs und Festkörperspektrum in Figur 24.

Diese Befunde lassen sich mit der auf Seite 122 vorgeschlagenen Strukturformel vereinbaren. Der für diesen Komplex theoretische Gehalt an Kohlenstoff (17,99%), Wasserstoff (4,53%) und Kristallwasser (4,50%) stimmt gut mit den oben aufgeführten experimentellen Werten überein.

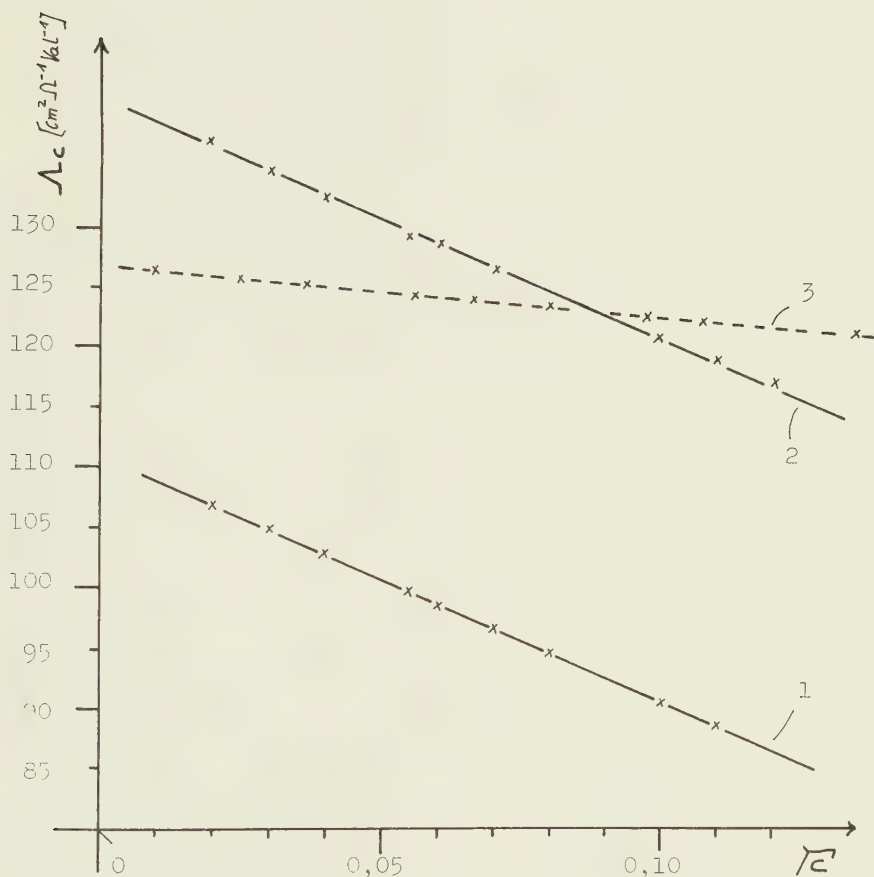
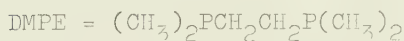
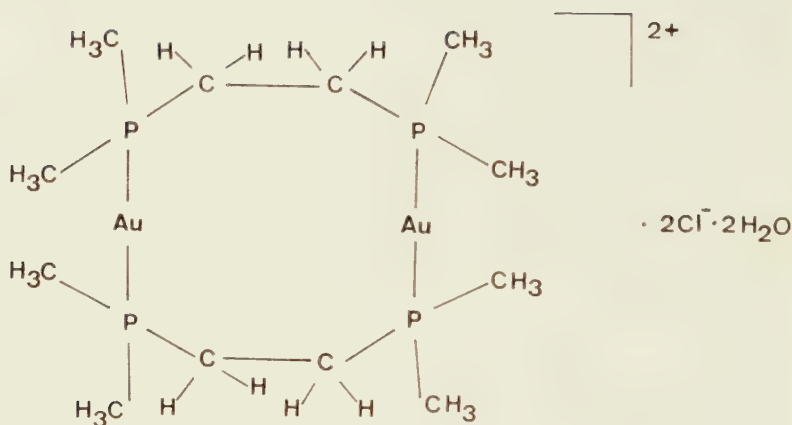


Fig. 23. Aequivalentleitfähigkeit Λ_c gegen $\sqrt{c}$ für die Salze: 1 = $[\text{Au}(\text{DMPE})]_2\text{Cl}_2$, 2 = BaCl_2 , 3 = NaCl in Wasser

$\Lambda_0 - \Lambda_c / c$: NaCl (45,5), BaCl_2 (198,2) und $[\text{Au}(\text{DMPE})]_2\text{Cl}_2$ (197,6)





Der Strukturvorschlag mit dem 10-gliedrigen Ring ist sinnvoll, da die entsprechende DPM-Verbindung (DPM=(C₆H₅)₂PCH₂P(C₆H₅)₂) den gleichen Aufbau hat [62], allerdings mit 8-gliedrigem Ring. Der DMM-Komplex (DMM=(CH₃)₂PCH₂P(CH₃)₂) mit PF₆⁻-Gegenion werden diese Erwartungen durch eine Kristallstrukturanalyse [63] bestätigt.

Die Wassermoleküle sind kaum fest an das Gold gebunden; eine solche Koordination ist sehr selten. Allerdings ist Koordination von H₂O bei Gold(III)-Komplexen recht häufig und liegt zum Beispiel in der Verbindung (Cl)₂Au(OH)₂(C₂H₅)₂PF₆ vor.

Zu den Elektronenspektren (Fig. 24.):

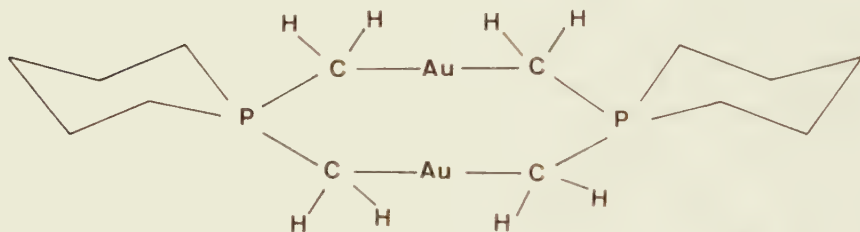
Der dimere Komplex I zeigt in Wasser gegenüber den monomeren Komplexen mit PAuP-Chromophor (Kapitel 2.) ein neues



Fig. 24. Extinktionskurven : $[\text{Au}(\text{DMPE})]_2\text{Cl}_2$, (—) $1,06 \cdot 10^{-3}\text{M}$ und $2,96 \cdot 10^{-4}\text{M}$ in H_2O , Schichtdicke 1 mm; (----) Reflexionsspektrum in BaSO_4
 $\text{DMPE} = (\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$

Elektronenspektrum mit einer intensiven Bande bei 272 nm ($\epsilon = 21800$). Wie bei den Ionenassoziaten und den intermolekularen Assoziaten ist auch im Dimeren I mit "intramolekularem Assoziat" die erste Absorption im Spektrum gegenüber den entsprechenden einfachen Chromophoren rotverschoben. Zur weiteren Untersuchung der Elektronenspektren von "intramolekularen Assoziaten" einfacher Chromophore

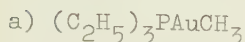
wurde der 8-gliedrige ringförmige Gold(I)-ylid-Komplex
 $(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{CH}_2\text{AuCH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_2)_5$ dargestellt [57] :



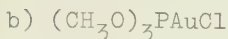
Dieser ungeladene Komplex II zeigt in Cyclohexan-Lösung ein Spektrum mit der ersten intensiven Absorption bei 254 nm ($\epsilon = 25000$), das dem Spektrum von I bis auf die UV-Verschiebung aller Banden und geringe Intensitätsunterschiede praktisch identisch ist. Wiederum ist die erste Absorption gegenüber dem einfachen CAuC-Chromophor rotverschoben.

In den Verbindungen I und II weisen die Spektren auf $(\text{PAuP})_2$ - beziehungsweise auf $(\text{CAuC})_2$ -Chromophore hin. Im Grundzustand liegt sicher keine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Goldatomen vor (d^{10}), was auch durch den grossen Au-Au - Abstand von 3,02 Å (Summe der Metallradien = 2,88 Å) in dem zu II analogen Komplex des Typs $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{AuCH}_2)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [54] verdeutlicht wird.

7.1.4. Uebrige Präparate



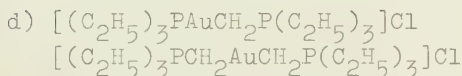
nach Vorschrift [63] hergestellt. In Chloroform wurde ein Molekulargewicht von 315 g gefunden (Monomeres: 330 g)



Cl_3PAuCl wird mit Methanol versetzt. Umkristallisation aus Methylenchlorid-Pentan. Smp.: 101-102°C



analog d) von 7.1.2., aus Methanol-Aether umkristallisiert.



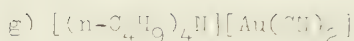
nach Vorschrift [64]



gemäß [27] mit folgender Ergänzung: Reduktion der Gold(III)-Verbindungen muss in getrockneten Lösungsmitteln erfolgen. Beim Iodokomplex muss unter Lichtausschluss gearbeitet werden, und zur Reinigung wird ohne Erwärmen mehrmals der Komplex aus einer Methylenchloridlösung durch Zugabe von Aether gefällt.



nach Vorschrift [65]



396 mg (1,78 mmol) AuCN werden in 10 ml Wasser suspendiert und mit 116 mg (1,78 mmol) KCN versetzt. Das gelbe AuCN löst sich nach einer Stunde Rühren auf. Die farblose Lösung wird abgefrittet und etwas eingeeengt. Ueber Nacht kristallisiert $K[Au(CN)_2]$ aus. Dieses Kalium-Salz wird in wenig Wasser gelöst und mit einer äquimolaren Menge $[(n-C_4H_9)_4N]Cl$ versetzt. Sofort fällt das farblose Produkt aus. Es wird aus Wasser umkristallisiert. Smp.: 74-75°C

In der folgenden Tabelle 16 sind die analytischen Daten der dargestellten Komplexe aufgeführt.

Tabelle 16 : Elementaranalysen

Komplexe	C[%]		H[%]	
	ber.	gef.	ber.	gef.
$(CH_3)_3PAuCl$	11,7	11,9	2,9	3,0
$(CH_3)_3PAuBr$	10,2	10,4	2,6	2,5
$(CH_3)_3PAuI$	9,0	9,0	2,3	2,2
$(C_2H_5)_3PAuCl$	20,6	20,6	4,3	4,3
$(C_2H_5)_3PAuBr$	18,2	18,5	3,8	3,7
$(C_2H_5)_3PAuI$	16,3	16,6	3,4	3,2
$(C_2H_5)_3PAuCH_3$	25,5	25,8	5,5	5,8
$(i-C_3H_7)_3PAuCl$	27,5	27,5	5,4	5,3
$(i-C_3H_7)_3PAuBr$	24,7	25,0	4,8	5,0
$(i-C_3H_7)_3PAuI$	22,3	22,4	4,4	4,3
$\{(CH_3)_3C\}_3PAuCl$	33,2	33,4	6,3	6,3
$\{(CH_3)_3C\}_3PAuBr$	30,1	30,6	5,7	5,7
$\{(CH_3)_3C\}_3PAuI$	27,4	27,7	5,2	5,3

Tabelle 16 : Elementaranalysen (Fortsetzung)

Komplexe	C[%]		H[%]	
	ber.	gef.	ber.	gef.
$(\text{cy-C}_6\text{H}_{11})_3\text{PAuCl}$	42,2	42,4	6,5	6,7
$(\text{cy-C}_6\text{H}_{11})_3\text{PAuBr}$	38,8	38,6	5,9	5,9
$(\text{cy-C}_6\text{H}_{11})_3\text{PAuI}$	35,8	36,0	5,5	5,3
$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{PAuCl}$	10,1	10,3	2,5	2,7
$(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$	8,2	8,2	2,1	2,0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAgCl}$	27,6	27,8	5,8	6,0
$[(\text{CH}_3)_3\text{PAuP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$	18,7	19,0	4,7	4,8
$[(\text{CH}_3)_3\text{PAuP}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$	16,8	16,9	4,2	4,2
$[(\text{CH}_3)_3\text{PAuP}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$	15,2	15,3	3,8	3,8
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuF}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$	30,8	31,0	6,5	6,5
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuF}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Br}$	28,1	28,5	5,9	5,8
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuF}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{I}$	25,7	26,3	5,4	5,2
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuF}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{ClC}_4$	27,1	27,3	5,7	5,8
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuF}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{SbF}_6$	21,5	21,4	4,5	4,6
$[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{PAuF}(\text{OCH}_3)_3]\text{BF}_4$	13,6	13,1	3,4	3,4
$[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2\text{AuNH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$	25,4	25,4	5,9	5,6
$[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2\text{AuNH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{SbF}_6$	16,6	16,8	3,8	4,0
$[\text{Au}(\text{Piperidin})_2]\text{Cl}$	29,8	29,8	5,5	5,5
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$	32,3	32,2	6,7	6,7
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{AuCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$	33,9	33,6	6,9	7,1
$[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{AuCl}_2]$	37,5	37,6	7,0	7,1
$[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{AuBr}_2]$	32,1	32,2	6,1	5,8
$[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{AuI}_2]$	27,7	27,9	5,2	5,1
$[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2]$	44,0	44,0	7,4	7,2
$(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{CH}_2\text{AuCH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_2)_5$	25,8	25,7	4,3	4,3
$[\text{Au}(\text{DMPE})]_2\text{Cl}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,0	18,0	4,5	4,5
$[(\text{CH}_3)_3\text{CNCAuCNC}(\text{CH}_3)_3]\text{PF}_6$	23,6	23,5	3,6	3,3

DMPE = $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$

7.2. Aufnahme der Spektren und verwendete Instrumente

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte unter Stickstoff mit dem registrierenden Gerät "Beckman DK 2A" und dem Tieftemperaturzusatz LC-1-110 der Firma Air Products. Die dargestellten Komplexe wurden in Lösungsmitteln spektralphotometrischer Reinheit gelöst. Als glasbildende Lösungsmittel wurden je nach Löslichkeit Aether-Isopentan-Aethanol (5:5:2), Aethanol-Methanol (5:1), Methanol-Wasser (9:1), 2 Methyl-Tetrahydrofuran, 2,2 Dimethylbutan-n-Pentan (8:3) oder 10M wässrige LiCl-Lösung verwendet.

Mit demselben Gerät und dem kommerziellen Reflexionszusatz wurden Festkörperspektren erhalten. Die Substanzen wurden dazu mit Bariumsulfat verdünnt und gegen Bariumsulfat als Weiss-Standard vermessen. Festkörperfilme auf Quarzscheiben (Suprasil) wurden entweder durch Schmelzen der Substanzen unter einem Heiztischmikroskop oder durch Verdampfen konzentrierter Lösungen erhalten.

Für Messungen im fernen Infrarot diente das Fourier-Spektrophotometer FS 720 der Firma Beckman.

Leitfähigkeitsmessungen wurden unter Verwendung der Phillips Leitfähigkeitsmessbrücke PR 9500 und einer Durchflussszelle in gereinigten, mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt.

Dampfdruck-osmometrische Messungen wurden mit dem Osmometer 301 A der Firma Mechrolab bei 25°C und 37°C in Methylenchlorid, Chloroform und Benzol durchgeführt.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Elektronenspektren einer Reihe von Gold(I)-Komplexen berichtet :

- Ungemischte kationische Komplexe des Typs $[LAuL]Anion$ wurden mit Phosphenen, Phosphiten, Phosphoryliden und Aminen als Liganden L und mit einer Reihe von einfachen und zusammengesetzten Anionen untersucht. In den Absorptionsspektren der Phosphin- und Phosphit-Komplexe fällt im Vergleich zu den anderen Verbindungen die grösste Zahl von Uebergängen in den zugänglichen Messbereich. Die Spektren enthalten ausserordentlich scharfe Banden, welche die Art der ihnen zugrunde liegenden Anregungen zu erkennen gestatten. Es lassen sich verbotene und erlaubte inverse Elektronentransferübergänge vom Typ $5d(Au) \rightarrow \sigma_{g,u}^+(L)$ nachweisen. Aus dem Vergleich der Spektren der $LAuL$ -Chromophore bei Variation des Liganden L - insbesondere von Phosphin zu Phosphit - wird deutlich, dass in einer guten Näherung die Akzeptororbitale aus den energetisch tiefsten leeren Atomorbitalen von Ligandatomen der ersten Koordinationssphäre aufgebaut werden: zum Beispiel im $PAuP$ -Chromophor $\sigma_{g,u}^+ [4s(P_1) \pm 4s(P_2)]$.

- Gemischte neutrale Komplexe der Stöchiometrie R_3PAuX mit unterschiedlichen Phosphorliganden PR_3 sowie mit Chlorid, Bromid, Iodid und Methylanion als Ligand X erlauben eine Ueberprüfung des bei den $PAuP$ -Chromophoren entwickelten Konzeptes zur Indizierung der inversen Elektronentransferübergänge. Das tiefste Akzeptororbital hat im Chloro-, Bromo- und Methyl-Komplex vorwiegend 4s Phosphor-Charakter, dagegen im Iodokomplex hauptsächlich 6s Iodidligand-Charakter. Diese Invertierung der Reihenfolge lässt sich mit den Valenzzustands-Ionisierungsenergien der tiefsten leeren Ligandorbitale korrelieren. Neben inversen

Elektronentransferübergängen treten in den Komplexen mit Halogenidliganden auch ligandinterne Anregungen von $\pi(X)$ -Elektronen zu denselben Akzeptororbitalen $\sigma(X)$, $\sigma(P)$ auf.

- Ungemischte anionische Komplexe des Typs $[XAuX]$ Kation mit Chlorid, Bromid, Iodid und Cyanid als Liganden X stützen die Annahme von zwei tiefliegenden nicht entarteten $\sigma(X)$ -Akzeptororbitalen weiter ab. Wie in den $PAuP$ - sind auch in den $XAuX$ -Chromophoren die verbotenen und erlaubten inversen Elektronentransferübergänge stärker voneinander getrennt als in den gemischten $PAuX$ -Chromophoren.

Im Cyanid-Komplex erscheinen vor den erlaubten $5d$ -Elektronenanregungen zur ungeraden $\sigma(C)$ -Kombination entsprechende Uebergänge zum tiefsten anti-bindenden $\pi_u^*(CN)$ -Molekülorbital. Die aussergewöhnliche Auflösung der Tieftemperaturaufnahmen erlaubt die zu der $\delta_g(d) \rightarrow \pi_u^*(CN)$ - Anregung gehörenden spinverbotenen aber symmetrieerlaubten Uebergänge zu erkennen.

Die kationischen und neutralen Gold(I)-Komplexe können auf Grund ihrer Lösungsspektren ionische und molekulare Assoziate bilden. Es werden die Bedingungen für das Auftreten solcher kolligativer Phänomene mitgeteilt. Bei zwei dimeren Gold(I)-Verbindungen mit ringförmiger Struktur lassen sich anhand der Spektren intramolekulare Assoziate einfacher Chromophore erkennen. In günstigen Fällen lässt sich die Thermodynamik der Bildung von Ionenassoziaten untersuchen.

Zur ergänzenden Untersuchung der Elektronenstruktur dienen semiempirische Extended-Hückel-Molekül-Orbital- und Uebergangsmoment- Rechnungen. Das auf Grund der Indizierung der Spektren wahrscheinlich gemachte $6p_z, 6s$ - Bindungsmodell für Gold(I)-Komplexe kann im Rahmen der EHMO-Näherung auf eine halbquantitative Basis gestellt werden. Die relativen Uebergangsenergien und Oszillatorstärken aus Rechnung und

Interpretation der Elektronenspektren werden anhand ausgewählter Beispiele diskutiert.

9. Literaturverzeichnis

- [1] G.P.Fenske, W.R.Mason, Inorg.Chem. 13, 1738 (1974)
- [2] H.Schmidbaur, R.Franke, Chem.Ber. 105, 2985 (1972)
- [3] R.S.Mulliken, J.Chem.Phys. 7, 14 (1939)
- [4] C.K.Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, London 1962
- [5] R.Passerini, I.G.Ross, J.Sci.Instrum. 30, 274 (1953)
- [6] M.B.Rubin, "Higher Excited States of Polyatomic Molecules", Academic Press, London 1975
- [7] C.K.Jørgensen, "Orbitals in Atoms and Molecules", Seite 96, Academic Press, London 1962
- [8] P.D.Gavens, J.J.Guy, M.J.Mays und G.M.Sheldrick, Acta Cryst. B33, 137 (1977)
- [9] E.Tannenbaum, E.M.Coffin und A.J.Harrison, J.Chem.Phys. 21, 311 (1953)
- [10] W.Ludwig, persönliche Mitteilung
- [11] C.J.Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", Seite 25, McGraw Hill, New York 1962
- [12] C.E.Moore, Atomic Energy Levels, Natl.Bur.Stand.Circ. No. 467 (1958) Vol. 1,2,3
- [13] P.G.Jones und A.F.Williams, J.Chem.Soc.Dalton(1977), 1434
- [14] C.A.McAuliffe, J.Chem.Soc.Dalton(1977), 1426
- [15] a) R.Roulet, N.Quang Lan, W.R.Mason und G.P.Fenske, Helv.Chim.Acta 56, 2405 (1973)
b) D.H.Brown, G.McKinley und W.E.Smith, J.Chem.Soc.Dalton (1977), 1874
- [16] N.C.Baenziger, W.E.Bennett und D.M.Soboroff, Acta Cryst. B32, 962 (1976)
- [17] G.J.Arai, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 81, 307 (1962)
- [18] F.W.B.Einstein und R.Restivo, Acta Cryst. B31, 624 (1975)
- [19] J.J.Guy, P.G.Jones, M.J.Mays und G.M.Sheldrick, J.Chem.Soc.Dalton(1977), 8

- [20] D.A.Dudell, P.L.Goggin, R.J.Goodfellow, M.G.Norton und J.G.Smith, J.Chem.Soc. A1970, 545
- [21] F.G.Mann, A.F.Wells und D.Purdie, J.Chem.Soc. (1937), 1828
- [22] J.Bailey, J.Inorg.Nucl.Chem. 35, 1921 (1973)
- [23] H.Schmidbaur, A.M.Aly, Z.Naturforsch. 34b, 23 (1979)
- [24] J.Powell, Spectrochim.Acta 30A, 563 (1974)
- [25] P.G.Jones, A.F.Williams, J.Chem.Soc.Dalton (1977), 1430
- [26] A.F.Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford 1975
- [27] P.Braunstein, R.J.H.Clark, J.Chem.Soc.Dalton (1973), 1845
- [28] G.A.Bowmaker, R.Whiting, Aust.J.Chem. 29, 1407 (1976)
- [29] C.K.Jørgensen, "Inorganic Complexes", Seite 48, Academic Press, London 1963
- [30] W.Gabes, D.J.Stufkens, Spectrochim.Acta 30A, 1835 (1974)
- [31] L.Andrews, E.S.Prochalska und A.Loewenschuss, Inorg. Chem. 19, 463 (1980)
- [32] A.Rosenzweig, D.T.Cromer, Acta Cryst. 12, 709 (1959)
- [33] L.H.Jones, Spectrochim.Acta 19, 1675 (1963)
- [34] L.H.Jones, J.Chem.Phys. 27, 468 (1957)
- [35] M.Koutek, W.R.Mason, Inorg.Chem. 19, 1148 (1980)
- [36] a) P.N.Schatz, A.J.McCaffery, W.Suecka, G.N.Henning und P.J.Stephens, J.Chem.Phys. 45, 722 (1966)
b) G.N.Henning, P.A.Dobosh, A.J.McCaffery und P.N.Schatz, J.Am.Chem.Soc. 92, 5377 (1970)
c) P.J.Stephens, Ann.Rev.phys.Chem. 25, 201 (1974)
Review-Artikel
- [37] J.H.D.Eland, "Photoelectron Spectroscopy", Butterworths, London 1974
- [38] T.Koopmans, Physica 1, 104 (1933)
- [39] C.K.Jørgensen, "Halogen and the Noble Gas Complexes", Kapitel in "Halogen Chemistry", Band 1, Academic Press, London 1967
- [40] W.R.Mason, J.Am.Chem.Soc. 98, 5182 (1976)
- [41] A.D.Westland, Can.J.Chem. 47, 4135 (1969)
- [42] C.A.Tolmann, Chem.Rev. 77, 313 (1977)

- [43] N.C.Baenziger, K.M.Dittemore und J.R.Doyle, Inorg.Chem. 13, 805 (1974)
- [44] M.Barrow, H.-B.Bürgi, D.K.Johnson und L.M.Venanzi, J.Am.Chem.Soc. 98, 2356 (1976)
- [45] D.M.Adams, "Metal-Ligand and Related Vibrations", Edward Arnold (Publishers), London 1967
- [46] M.Wolfsberg, L.Helmholz, J.Chem.Phys. 20, 837 (1952)
- [47] J.H.Ammeter, H.-B.Bürgi, J.C.Thibeault und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 100, 3686 (1978)
- [48] H.Basch, H.B.Gray, Theoret.Chim.Acta 4, 367 (1966)
- [49] E.Clementi, C.Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables 14, 428 (1974)
- [50] J.H.Corrington, Chem.Phys.Letters 5, 416 (1970)
- [51] R.J.Puddephatt, "The Chemistry of Gold", Elsevier, Amsterdam 1978
- [52] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, N.S.II Band 7, 258, Springer, Berlin 1980
- [55] W.Wolfsberger, H.Schmidbaur, Synth.React.Inorg.Metalorg.Chem. 4, 149 (1974)
- [56] R.Köster, D.Simic und M.A.Grassberger, Liebigs Ann. Chem. 739, 211 (1970)
- [57] H.Schmidbaur, Chem.Ber. 110, 1576 (1977)
- [58] A.Cahours, H.Gal, C.R.Hebd.Séances Acad.Sci. 70, 1380 (1870)
- [59] M.Levi-Malvano, Atti.Acad.Naz.Lincei, Cl.Sci.Fis., Mat.Nat., Rend.Ser. 5 17, 847 (1908)
- [60] F.G.Mann, D.Purdie, J.Chem.Soc. 1940, 1235
- [61] P.S.Pregosin, "³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes", Seite 135, Springer, Berlin 1979
- [62] H.Schmidbaur, persönliche Mitteilung
- [63] G.E.Coates, C.Parkin, J.Chem.Soc. 1963, 421
- [64] J.R.Mandl, Dissertation, TU-München, München 1977
- [65] J.A.McCleverty, M.M.da Mota, J.Chem.Soc.Dalton(1973), 2571

Curriculum vitae

Am 30.7.1951 wurde ich, Walter Wilhelm Meyer, als Bürger von Wädenswil (ZH) in Venedig geboren. Nach dem Besuch der Primarschule und der Sekundarschule in Zürich und Meilen, absolvierte ich die Kantonale Handelsschule Zürich, wo ich 1971 die Maturitätsprüfung bestand. Im Wintersemester des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Die Diplomarbeit führte ich unter Leitung von PD Dr. W.Ludwig am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich durch und legte 1977 die Diplomprüfung ab.

Im Herbst 1977 begann ich die vorliegende Dissertation unter Leitung von PD Dr. W.Ludwig. Seit 1977 bin ich Assistent am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich. Vom 1.9.1978 bis zum 30.9.1979 war ich zudem als Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen, Seminare und Praktika bei den Dozenten

E.Batschelet, E.Brun, C.H.Eugster, R.Grauer, J.R.Günter, M.Hesse, E.Kaldis, W.Kündig, H.Labhart, W.Ludwig, V.Meyer, H.R.Oswald, W.von Philipsborn, W.Reichart, H.Schmid, M.Viscontini, G.Wagnière, H.Werner und A.Wyttenbach.

